

Magnetische Untersuchung
von Phasenübergängen
an Metall-Wasserstoff-Systemen
auf Nickelbasis unter Einsatz
rechnergestützter Meßwerterfassung

Willi E. Martin

Diss
München
1986

Magnetische Untersuchung von Phasenübergängen an
Metall-Wasserstoff-Systemen auf Nickelbasis unter
Einsatz rechnergestützter Meßwerterfassung

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Willi E. Martin
aus Kirchheim u. Teck

München, den 4.12.1985

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Brandmüller
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Stierstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 12.3.1986

Herrn Dr. H. J. Bauer möchte ich für die Themenstellung und die
Betreuung der Arbeit

und

Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller für die Aufnahme an den Lehrstuhl
danken.

Zusammenfassung

Metall-Wasserstoff-Systeme auf Nickelbasis zeigen ein magnetisches Verhalten, das dem von herkömmlichen ausscheidungs-fähigen Legierungen ähnlich ist und bei diesen zur Analyse metallurgischer Vorgänge herangezogen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Frage nach dem metallphysikalischen Hintergrund des magnetischen Verhaltens solcher Me-H-Systeme nachgegangen, wobei deren ferromagnetische Kennzeichnung genutzt wurde, um auch Aufschluß über die Vorgänge bei der Bildung wie beim Abbau von Metallhydridphasen zu erhalten.

Zur Erfassung der magnetischen Eigenschaften der genannten Me-H-Systeme wurde eine auf dem Prinzip der Gegeninduktion basierende Apparatur zur Messung der ferromagnetischen Hystereseschleife im Temperaturbereich von 4,2 K bis Raumtemperatur aufgebaut.

Die interstitielle Einlagerung des Wasserstoffs in die (ferromagnetische) Metallmatrix ist mit einer Reduzierung bzw. Aufhebung der spontanen Magnetisierung verbunden. Dies führt zu einer Verringerung des magnetisch wirksamen Probenquerschnitts im Verlauf der Hydridbildung bis hin zu verschwindenden Werten und bedeutet, daß an die Meßempfindlichkeit besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Entsprechendes gilt umgekehrt für die Beobachtung der ersten wiederkehrenden Magnetisierung zur Erfassung früher Stadien des Hydridabbaus.

Dies machte den Einsatz spezieller Meßtechniken notwendig. Hierzu wurde ein an die vorliegende Problematik angepaßtes, rechnergestütztes Meßwerterfassungssystem neu entwickelt, das auf der Basis des 'Signal-Averaging' arbeitet und neben hoher Auflösung auch die erforderliche hohe Meßpunktdichte liefert.

Die magnetischen Untersuchungen wurden an den Systemen Ni-Cu-H und Ni-Cr-H mit Gehalten an Cu bis 40 at.% bzw. an Cr bis 7 at.% vorgenommen, d.h. bis zu einem Legierungsgrad, der in beiden Fällen wegen der unterschiedlichen Wertigkeit der zulegierten Komponenten zu einer vergleichbaren Herabsetzung der Curie-Temperatur unter die Raumtemperatur und damit in den Stabilitätsbereich dieser Systeme führt.

Dies ist wesentlich im Hinblick auf die Einbeziehung des Curie-Gebietes bei der Analyse der magnetischen Eigenschaften, um den Bildungs- und den Zerfallsprozeß der elektrochemisch bzw. im Wasserstoffgas-Hochdruck erzeugten Hydride zu untersuchen.

Die Messungen betreffen die primären und die sekundären magnetischen Eigenschaften dieser Systeme.

Anhand des Verhaltens der differentiellen Suszeptibilität dM/dH im Verlauf eines Beladungszyklus konnten Vorstellungen bestätigt werden, wonach sich bei der Wasserstoffbeladung die nicht-ferromagnetische Hydridphase (β -Phase) frontartig von der Oberfläche des Materials ins Innere ausdehnt, die Hydridersetzung dagegen ausscheidungsähnlich über die Bildung ferromagnetischer Inseln des Wirtsmetalls bzw. der wasserstoffarmen α -Phase in der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix mit anschließendem Größenwachstum verläuft. Die dabei auftretenden Koerzitivkraftmaxima von mehr als 25×10^3 A/m kennzeichnen den Übergang vom Einbereichs- zum Vielbereichsverhalten dieser Inseln, die weiter an Größe zunehmen, bis schließlich die ursprüngliche, wasserstofffreie Metallmatrix vollständig regeneriert ist.

Im Temperaturverlauf der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$ für verschiedene Stadien der (bei Raumtemperatur vollzogenen) Hydridersetzung zeigten sich wasserstoffbedingte Abhängigkeiten. Dabei wurden in Frühstadien der Hydridersetzung reversible Curie-Punkts-Erniedrigungen von mehr als 100 K gegenüber dem wasserstofffreien Zustand festgestellt. Abhängig vom Legierungsgrad der Metallmatrix zeigten sich im M_s -T-Verhalten Parallelen zum magnetischen Erscheinungsbild bei der heterogenen bzw. der homogenen Ausscheidung bei herkömmlichen Legierungen.

Dies war der Anlaß, den M_s -T-Verlauf der vorliegenden Me-H-Systeme im Hinblick auf die zugrundeliegenden Wasserstoff-Konzentrationsverhältnisse - analog zum Vorgehen im herkömmlichen Fall - auszuwerten. Hierzu wurde das Verfahren der 'magnetothermischen Analyse' der M_s -T-Kurve auf Me-H-Systeme übertragen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde die Wasserstoffkonzentrationsverteilung für aufeinanderfolgende Stadien der Hydridersetzung am Beispiel solcher Systeme berechnet, die ein jeweils typisches M_s -T-Verhalten aufwiesen.

Als Ergebnis der 'magnetothermischen Analyse' zeigen sich scharfe Konzentrationsstufen zwischen wasserstoffreicher β -Phase und wasserstoffarmer α -Phase im Fall niedrigen Legierungsgrades der Metallmatrix bis hin zu kontinuierlichen Konzentrationsverteilungen des Wasserstoffs mit entsprechenden Konzentrationsgradienten bei hohem Legierungsgrad. Hieraus ergibt sich folgendes:

Hinsichtlich des Phasendiagramms der Systeme bedeutet dies, daß das heterogene Zweiphasengebiet zwischen β - und α -Phase, welches hier im Zuge der Wasserstoffdesorption bei Raumtemperatur durchquert wird, mit steigendem Legierungsgrad der Metallmatrix zunehmend schmaler wird bzw. daß die kritische Temperatur der β - α -Phasentrennung systematisch abnimmt.

Insbesondere bei den Systemen mit einem Cu-Gehalt um 40 at.% erfolgt der Hydridabbau bei Raumtemperatur nachweislich nicht mehr durch heterogenen β - α -Phasenübergang, sondern durch Wasserstoffdesorption aus der homogenen Lösungsphase, d.h. der kritische Punkt der β - α -Phasentrennung liegt hier bereits unterhalb von 300 K.

In Zusammenhang damit erlaubt das M_s -T-Verhalten Rückschlüsse auf das Konzentrationsprofil der zugrundeliegenden Diffusionsprozesse: Im Fall niedrigen Legierungsgrades der Metallmatrix bildet sich hinsichtlich des Wasserstoffs ein praktisch rechteckförmiges Konzentrationsprofil aus; bei wachsendem Legierungsgrad wird das Konzentrationsprofil weicher im Sinne einer allmählich abnehmenden Konzentrationsstufe an der Phasengrenze und einem entsprechend zunehmenden Konzentrationsgefälle innerhalb der Homogenitätsgebiete von α - und β -Phase.

Wegen der besonderen Bedeutung des Zusammenhangs zwischen der Reduzierung des magnetischen Moments und der dafür erforderlichen Wasserstoffkonzentration wurden diesem Problem mit der vorliegenden Apparatur in Verbindung mit massenspektroskopischen Untersuchungen eigene Messungen gewidmet.

Für das System Ni-Cu-H konnte dabei Proportionalität zwischen Wasserstoffeinbau und d-Lückenauffüllung nachgewiesen werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß das zur Aufhebung des magnetischen Moments erforderliche Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} linear mit zunehmendem Cu-Gehalt abnimmt. Die im einzelnen für die verwendeten Ni-Cu-Legierungen

ermittelten n_H/n_{Me} -Werte sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit bandtheoretischen Vorstellungen im Rahmen des 'rigid-band'-Modells, wonach dieses Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} zahlenmäßig der je nach Cu-Gehalt noch verbliebenen Anzahl der d-Lücken der wasserstofffreien Legierung entspricht.

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung	Seite
1. Einleitung	
1.1 Überblick über Eigenschaften von Me-H-Systemen auf Nickelbasis	1
1.2 Aufgabenstellung	8
1.3 Anforderungen an die Meßapparatur	10
I. Aufbau einer rechnergesteuerten Meßapparatur	
2. Meßverfahren und Gesamtkonzept	14
2.1 Spulensystem, Stromversorgung	18
2.2 Cryostat, Meßzelle	22
3. Entwicklung eines schnellen Meßwerterfassungssystems	25
3.1 Grundlagen und technische Realisierung des Signal-Averaging Konzepts	26
3.2 Spezielle Hardware-Komponenten	
a) Memory	29
b) Programmierbare Verstärkereinheit	31
c) Signal-Monitor Einheit	32
d) Fehlerquellen	33
3.3 Automatische Frequenznachführung	
a) Problemstellung	35
b) "Ziehen" der Resonanzfrequenz eines Quarzoszillators	36
c) Oszillatorschaltung mit großem Ziehbereich	39
d) Digitaler Regelkreis zur Frequenznachführung	40
3.4 Praktische Ausführung	41
3.5 Dialog mit dem Rechner und Datenübertragung	42
3.6 Das Softwarepaket	43

II. Magnetische Untersuchungen an den Systemen Ni-H, Ni-Cu-H, Ni-Cr-H	Seite
4. Probenmaterial; Vorbehandlung; Wasserstoffbeladung	47
5. Leistungsfähigkeit von Meßmethode und Meßsystem bei magne- tischen Messungen an Me-H-Systemen	50
6. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagneti- sierung $M_s(T)$	63
6.1 Meßergebnisse	
a) Bildung der Hydridphase (Wasserstoffbeladung)	64
b) Abbau der Hydridphase (Wasserstoffdesorption)	70
6.2 Diskussion der Meßergebnisse bei der Hydridzersetzung	83
7. Magnetothermische Analyse der M_s -T-Kurven	
7.1 Grundlagen der magnetothermischen Analyse	88
7.2 Übertragung des Verfahrens auf Me-H-Systeme	92
7.3 Praktische Durchführung	97
7.4 Ergebnisse und Diskussion	101
a) Beispiele für Konzentrationsverteilungen des Wasserstoffs bei der Hydridzersetzung	103
b) Folgerungen hinsichtlich des Phasendiagramms	110
c) Folgerungen hinsichtlich des Diffusionsprofils	114
d) Einfluß von Gitterstörungen auf den Verlauf der Hydridzersetzung	115
e) Beispiel für Anomalien im Konzentrationsspektrum	119
8. Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Wasserstoffkonzentration	
a) Meßergebnisse und Diskussion	124
b) Bestimmung des Atomzahlverhältnisses n_H/n_{Me} zur Aufhebung des magnetischen Moments	128
Literaturverzeichnis	137
Anhang	

1. Einleitung

1.1 Überblick über Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen auf Nickelbasis

Metall-Wasserstoff-Systeme sind seit langem und in anhaltendem Maß Gegenstand der Forschung. Eine zusammenfassende Übersicht (bis zum Jahre 1968) über diese Systeme sowie deren physikalische Eigenschaften ist in /1/ enthalten.

Die meisten Übergangsmetalle nehmen Wasserstoff in der Regel nur in geringen Mengen auf. Es sind jedoch neben dem bekanntesten Beispiel Pd-H noch eine Reihe von bei Normalbedingungen mehr oder weniger stabilen Hydriden - wie man diese nichtstöchiometrischen Zwischengitterverbindungen zwischen Metall und Wasserstoff nennt - bekannt, von denen manche sogar bis zu drei Atome Wasserstoff pro Metallatom aufnehmen, wobei sie ihren metallischen Charakter beibehalten (z.B. LaH_3 , $\text{YH}_{2,8}$ u.a.). Dies hat schon früh dazu geführt, den Wasserstoff in diesen Systemen als metallischen Legierungspartner zu betrachten.

Die Bildung vieler Übergangsmetall-Hydride kann durch das 'protonische Modell' beschrieben werden, welches das Hydrid als Legierung (im gewöhnlich metallischen Sinne) zwischen Metall und Wasserstoff betrachtet /1/: der Wasserstoff besetzt dabei als Proton Zwischengitterplätze des Wirtsmetalls und gibt seine Elektronen an dessen d-Band ab. Dies kann eine starke Beeinflussung der physikalischen, insbesondere der magnetischen Eigenschaften des Wirtsmetalls zur Folge haben. Bei Palladium etwa führt die Wasserstoffeinlagerung zu einem Rückgang der magnetischen Suszeptibilität bis hin zu einem diamagnetischen Verhalten /2/. Im Fall des mit Palladium verwandten (ferromagnetischen) Nickels ist die Hydridbildung mit einer Aufhebung der spontanen Magnetisierung verbunden /3/.

Auf das System Ni-H sei im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

a) Das System Ni-H

Nickelhydrid kann auf elektrochemischem Wege durch kathodische Wasserstoffabscheidung /4/ oder durch Wasserstoffabsorption aus der

Gasphase bei Anwendung hoher Drücke ($> 0,7$ GPa) /5/ erzeugt werden (der Vorgang der interstitiellen Wasserstoffeinlagerung wird nachfolgend als "Wasserstoffbeladung" bezeichnet).

Der Einbau des Wasserstoffs in das Nickelgitter erfolgt auf Oktaederplätze /6/ unter Beibehaltung der fcc-Gitterstruktur und führt zu einer etwa 6 %-igen reversiblen Gitteraufweitung ($3,73 \text{ \AA}$ gegenüber $3,53 \text{ \AA}$ für reines Nickel) /7/. Die Hydridbildung des Nickels ist mit einer Phasenumwandlung $\text{Ni-H}_\alpha \rightarrow \text{Ni-H}_\beta$ verbunden, die durch einen signifikanten Anstieg der Wasserstoffkonzentration charakterisiert ist /4,7,8,9/. Die wasserstoffarme α -Phase, die eine gegenüber reinem Nickel nur geringfügig vergrößerte Gitterkonstante zeigt, besitzt ein Atomzahlverhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}}$ von bis etwa 0,03, das der wasserstoffreichen β -Phase kann Werte zwischen 0,6 und 1,0 annehmen /7,10/.

Als Indikatoren für die Hydridbildung bei Nickel können neben dem elektrischen Widerstand /11,12,13,21/ und den Gitterparametern /7,10/ vor allem die magnetischen Eigenschaften /3,13-17/ vorteilhaft herangezogen werden, da sie in drastischer Weise durch den interstitiellen Wasserstoff beeinflusst werden.

So nimmt etwa - wie oben bereits erwähnt - die spontane Magnetisierung bzw. das mittlere magnetische Moment des Nickels während der Beladung mit Wasserstoff proportional zum Wasserstoffgehalt im Gitter ab /3,15/. Bei einem Atomzahlverhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}}$ von etwa 0,6 ist der Ferromagnetismus gänzlich aufgehoben /3,14,15/.

Eine Deutung dieser Erscheinung ist auf der Basis der bandtheoretischen Vorstellungen von Mott /18/ möglich ('rigid-band'-Modell), wonach in Analogie zu entsprechenden Überlegungen am System Pd-H /96/ die Lücken im 3d-Band des Nickels (0,6 pro Ni-Atom) durch die Elektronen des eingelagerten Wasserstoffs sukzessive aufgefüllt werden.

Diese Vorstellung wird durch röntgenographische Untersuchungen der K-Absorptionskante /19,20/ sowie durch eine mit der Wasserstoffbeladung einhergehende Erniedrigung des temperaturabhängigen Anteils des elektrischen Widerstands /12,21,22/ erhärtet.

Nach vollständiger Desorption des interstitiell eingelagerten Wasserstoffs erreicht die spontane Magnetisierung wieder ihren ursprünglichen Wert.

Die magnetischen Größen stellen damit ein geeignetes Instrument

dar, den Vorgang der Bildung bzw. des Abbaus der nicht-ferromagnetischen Hydridphase unmittelbar zu verfolgen und auch im Hinblick auf wasserstoffbedingte metallphysikalische bzw. metallurgische Konsequenzen zu analysieren.

Aus magnetischen Untersuchungen /16/ sowie anhand metallographischer Studien /23,69/ konnte gefolgert werden, daß die bei der Wasserstoffbeladung von Nickel zunächst an der Oberfläche gebildete nicht-ferromagnetische β -Phase im weiteren Verlauf in Form eines Diffusionsprozesses mit annähernd rechteckförmigem Konzentrationsprofil frontartig ins Innere des kompakten Materials vorrückt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Reduzierung des jeweils noch verbleibenden ferromagnetischen Probenquerschnitts bis zum Wert Null.

Der von der Wasserstoffdesorption begleitete Abbau der Hydridphase (β -Phase) ist dagegen einem Ausscheidungs Vorgang ähnlich, wobei es innerhalb der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix zur Ausbildung zunächst kleiner über das gesamte Probenvolumen verteilter Inseln aus Nickel (bzw. aus davon magnetisch nicht unterscheidbarer α -Phase) kommt, die bei fortschreitender Hydridersetzung größer werden und schließlich zu einer kohärenten Nickelmatrix zusammenwachsen /24,25/. Dies äußert sich insbesondere in einem typischen Verhalten von Remanenz und Koerzitivkraft /24/ sowie einem verzögert auftretenden Barkhausen effekt /25/. Aber auch Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$ scheinen diese Vorstellung zu bestätigen /24/. Allerdings können in den ferromagnetischen Zuständen des Systems Ni-H die M_s -T-Kurven wegen der schon unterhalb von 0°C auftretenden Instabilität nicht bis in einen Temperaturbereich verfolgt werden, der eine zuverlässige Beurteilung insbesondere des Curie-Gebietes bei diesen Systemen zulassen würde.

Dies ist mit ein Grund dafür, entsprechende magnetische Untersuchungen an Legierungen des Nickels mit Komponenten anzustellen, die bereits ihrerseits das magnetische Moment des Nickels beeinflussen. Dabei interessieren insbesondere diejenigen Legierungssysteme, deren Curie-Temperatur (bei Normaldruck) unterhalb der Instabilitätstemperatur der betreffenden Hydride liegt.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgesehenen Untersuchungen wurden - neben Nickel - Legierungen von diesem mit Kupfer und

Chrom gewählt. Wegen der höheren Wertigkeit des Chroms gegenüber Kupfer beträgt die kritische Konzentration zur Aufhebung des Ferromagnetismus in Ni-Cr-Legierungen nur 1/5 derjenigen des Systems Ni-Cu. Dies bedeutet, daß beispielsweise Legierungen mit 7 at.% Cr bzw. mit 35 at.% Cu - also mit deutlich unterschiedlichem Fremdatomgehalt - vergleichbare T_C -Erniedrigungen gegenüber Nickel zeigen.

Den Systemen Ni-Cu und Ni-Cr bzw. den entsprechenden Me-H-Systemen sind die beiden nächsten Abschnitte gewidmet.

b) Ni-Cu und Ni-Cu-H

Das System Ni-Cu bildet eine lückenlose Mischkristallreihe* (s. /26/ S. 585ff). Alle bisher untersuchten Legierungen der Ni-Cu-Reihe besitzen die fcc-Gitterstruktur der Komponenten, wobei die Gitterkonstante gegenüber reinem Nickel gemäß der Vegard'schen Regel /28/ proportional zum jeweiligen Kupfergehalt** der Legierung vergrößert ist /26/ (z.B. bei Ni-30at.%Cu*** um etwa 4 %).

Mit zunehmender Cu-Konzentration zeigt sich innerhalb der Legierungsreihe eine lineare Abnahme sowohl des mittleren magnetischen Moments /32/ (ausgehend von $0,616 \mu_B$ bei reinem Nickel /31/) als auch der Curie-Temperatur /32/ (s. Abb. 1.1). Letztere erreicht bei einem Cu-Gehalt von etwa 31,5 at.% die Raumtemperatur (T_C von reinem Nickel 631 K).

Die bei höheren Cu-Gehalten zu beobachtende Abweichung der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren magnetischen Moments vom linearen Verlauf /33,34/ (s. Abb. 1.1) deutet auf Clusterbildung im Über-

* Hinweise auf eine Mischungslücke im Konzentrationsbereich zwischen 45 und 50 at.% Nickel sind in /27/ enthalten.

** Über Abweichungen von der strengen Linearität wird in /29,30/ berichtet.

*** Für eine Legierung mit z.B. 70 at.% Ni und 30 at.% Cu wird im weiteren Text abkürzend NiCu30 geschrieben.

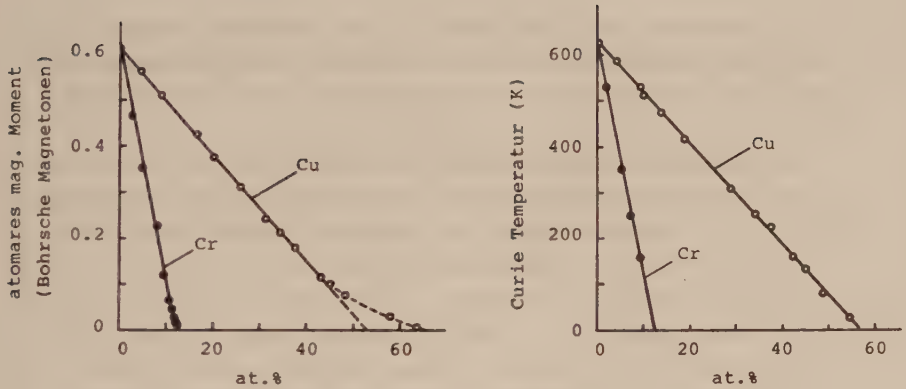


Abb. 1.1. Konzentrationsabhängigkeit des atomaren magnetischen Moments und der Curie-Temperatur von Ni-Cu-Legierungen (nach /32/) und Ni-Cr-Legierungen (nach /40,45/).

gangsgebiet vom ferro- zum paramagnetischen Teil der Legierungsreihe hin.

Die im Bereich von 0 bis ca. 42 at. % Cu stetige Änderung der primären ferromagnetischen Eigenschaften läßt sich im Rahmen des erwähnten 'rigid-band'-Modells erklären, wonach die Lücken im 3d-Band des Nickels mit je einem eingebrachten 4s-Elektron pro zulegiertem Cu-Atom sukzessive aufgefüllt werden.

Im Sinne dieser bandtheoretischen Vorstellungen ist nun die interstitielle Einlagerung von Wasserstoff im System Ni-Cu insofern äquivalent zum substitutiven Einbau des Kupfers, als bei der Hydridbildung in Ni-Cu-Legierungen die bei dem jeweiligen Cu-Gehalt noch verbliebenen d-Lücken des Gitters vollends aufgefüllt werden; dies äußert sich - wie bei Nickel - in einer Abnahme und letztlich in der Aufhebung der spontanen Magnetisierung nach Maßgabe der eingelagerten Wasserstoffmenge /35,36,10/.

Anhand röntgenographischer Untersuchungen /10,83/ konnte auch bei Ni-Cu-Legierungen neben der wasserstoffreichen β -Phase eine wasserstoffarme α -Phase nachgewiesen werden. Mit wachsendem Cu-Gehalt nimmt die durch den interstitiell eingelagerten Wasserstoff bedingte rever-

sible Gitteraufweitung in der β -Phase ab, was bedeutet, daß die Löslichkeitsgrenze für Wasserstoff in der β -Phase mit steigendem Cu-Gehalt der Legierung zu geringeren Wasserstoffkonzentrationen rückt /10/.

Demgegenüber besitzt die jeweilige α -Phase eine mit wachsendem Cu-Gehalt steigende Wasserstoffaufnahmefähigkeit verbunden mit einer entsprechend zunehmenden wasserstoffbedingten Gitteraufweitung /10/ (s. hierzu das Phasendiagramm in Abb. 7.6).

c) Ni-Cr und Ni-Cr-H

Aus dem Zustandsdiagramm für Ni-Cr /37/ geht hervor, daß die nickelreiche fcc-Phase von der chromreichen bcc-Phase durch eine Mischungslücke getrennt ist. Die Extrapolation der Löslichkeitskurve bis 0 K ergibt eine Löslichkeit von mindestens 30 at.% Chrom in Nickel (beim eutektischen Punkt bei $T=1345^{\circ}\text{C}$ beträgt die Löslichkeit ca. 50 at.%). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Ni-Cr-Legierungen mit 2, 4 und 7 at.% Cr liegen also weit außerhalb der Mischungslücke, besitzen einheitlich fcc-Struktur und zeigen eine mit wachsendem Cr-Gehalt zunehmende Gitteraufweitung /38,39/.

Das Verhalten des mittleren magnetischen Moments von Ni-Cr-Legierungen als Funktion der Cr-Konzentration zeigt Abb. 1.1. Abgesehen von geringfügigen Abweichungen im Bereich der kritischen Konzentration bei mehr als 11 at.% Cr zeigt sich gute Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen, die eine lineare Abnahme um $5,1 \mu_B$ pro Cr-Atom fordern* (s. hierzu /40/). Auch die Curie-Temperatur nimmt innerhalb der Ni-Cr-Reihe mit zunehmender Cr-Konzentration linear ab und erreicht bei etwa 12 at.% Cr (s. /26/ S. 539ff) den absoluten Nullpunkt.

Die Hydride von Ni-Cr-Legierungen (mit 2, 4 und 7 at.% Cr) wurden erstmals mit Hilfe des bekannten elektrochemischen Verfahrens /4/ erzeugt /39/: dabei konnte wiederum eine (nicht-ferromagnetische) β -Phase mit hoher Wasserstoff-Konzentration und einer gegenüber dem was-

* Das 'rigid-band'-Modell ist im System Ni-Cr nicht in der Weise wie etwa bei Ni-Cu-Legierungen anwendbar.

serstofffreien Zustand vergrößerten Gitterkonstanten sowie eine wasserstoffarme α -Phase mit nur geringfügiger Gitteraufweitung nachgewiesen werden /39/.

Wie im Fall der Ni-Cu-Legierungen sinkt auch hier die Wasserstofflöslichkeit in der β -Phase mit wachsendem Cr-Gehalt, d.h. mit abnehmender Anzahl der freien Zustände im 3d-Band der wasserstofffreien Legierung /39/.

Der Nachweis für die Hydridbildung konnte außer durch die erwähnte Gitterkonstantenvergrößerung auch anhand eines entsprechenden Rückgangs der Sättigungsmagnetisierung geführt werden /39/.

Anhand von Widerstandsmessungen einschließlich einer magnetischen Kontrolle wurde die im Wasserstoffgas-Hochdruck (von etwa 2,2 GPa) durchgeführte vollständige Überführung von bis zu 10 μm dicken Ni-Cr-Folien mit Cr-Gehalten zwischen 0,5 und 7 at.% in die Hydridphase nachgewiesen /42/.

1.2 Aufgabenstellung

Der metallphysikalische Zustand eines ferromagnetischen Stoffsystems kann sich in vielfältiger Weise in dessen magnetischem Erscheinungsbild widerspiegeln, wie dies an herkömmlichen Legierungssystemen gezeigt wurde (z.B. /43-51/).

Die im vorigen Abschnitt angesprochenen ferromagnetischen Metall-Wasserstoff-Systeme auf Nickelbasis weisen vielfach ein - in diesem Fall wasserstoffbedingtes - magnetisches Verhalten auf, das dem herkömmlicher Legierungen entspricht. Dies wurde erstmals in den Arbeiten /24,25,10,37,16,41/ deutlich. Dabei wurden speziell während der Hydridzerersetzung in diesen Systemen Zustände mit einem magnetischen Erscheinungsbild beobachtet /24,37,41/, wie es in ähnlicher Form auch von ausscheidungsfähigen herkömmlichen Legierungen bekannt ist und bei diesen zur Analyse metallurgischer Vorgänge herangezogen wurde (z.B. /43,44,46,49-53/).

Für eine solche Analyse sind die magnetischen Eigenschaften besonders geeignet: aus dem Temperaturverhalten der Sättigungsmagnetisierung - einschließlich der Curie-Temperatur - sind bei uneinheitlichen Legierungssystemen Rückschlüsse auf deren Beschaffenheit bis hin zur Bestimmung von Zusammensetzung und Menge der jeweils vorliegenden ferromagnetischen Bestandteile möglich, wie dies gerade bei der Analyse von Ausscheidungsvorgängen gezeigt wurde /43,44,50-53/; daneben liefern die besonders in technischer Hinsicht interessierenden sekundären magnetischen Größen, wie Remanenz, Koerzitivkraft oder Suszeptibilität - die ebenso wie die Sättigungsmagnetisierung aus der ferromagnetischen Hystereseschleife gewonnen werden können (s. z.B. /45/) - weitere Informationen über den metallurgischen Zustand des betreffenden Materials (vgl. /45,47,49,50/).

Analog zum Fall herkömmlicher Legierungen liegt es deshalb auch bei den genannten Me-H-Systemen nahe, die magnetischen Eigenschaften zu nutzen, um hier Aufschluß über die metallurgischen Verhältnisse bei Bildung wie bei Abbau der Hydridphase (β -Phase) in diesen Systemen zu erhalten.

Magnetische Meßmethoden besitzen im allgemeinen den Vorteil, daß sie das gesamte Probenvolumen erfassen und speziell im vorliegenden Fall einen zerstörungsfreien Einblick in die im Innern der jeweiligen Probe ablaufenden Vorgänge bei der Wasserstoffbeladung bzw. der Wasserstoffdesorption ermöglichen.

Eine eingehendere Analyse des Zusammenhangs zwischen magnetischem Verhalten einerseits und den dafür verantwortlichen metallurgischen Verhältnissen andererseits - insbesondere was die Hydridzerersetzung betrifft - war bislang vor allem aus Gründen der Meßempfindlichkeit und auch im Hinblick auf die Meßpunktdichte nicht möglich. Wegen der kleinen magnetisch wirksamen Probenquerschnitte (vgl. Kap. 1.3) gerade auch in den besonders interessierenden Zuständen nahe vollständiger Beladung mit Wasserstoff, sind hier Meßverfahren mit einem hohen Maß an Empfindlichkeit erforderlich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte deshalb der Frage nach dem metallphysikalischen Hintergrund des magnetischen Verhaltens dieser Me-H-Systeme auch im Hinblick auf die Ähnlichkeiten mit herkömmlichen Legierungen nachgegangen werden, und zwar unter Einsatz von speziellen, hinreichend empfindlichen Meßverfahren. Hierzu sollte unter Berücksichtigung der oben erwähnten Zusammenhänge in erster Linie der Temperaturverlauf der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$ in verschiedenen Zuständen der Hydridbildung, vor allem aber der Hydridzerersetzung verfolgt werden. Dabei sollte weiter untersucht werden, ob sich möglicherweise Unterschiede im magnetischen Verhalten der verschiedenen Nickellegierungen bei der Bildung bzw. dem Abbau der jeweiligen Hydridphase zeigen.

Einen zusätzlichen Reiz gewinnt die Gegenüberstellung von Me-H-Systemen und herkömmlichen Legierungen durch den Umstand, daß bei ersteren die mit der Hydridzerersetzung einhergehenden Änderungen des magnetischen Erscheinungsbildes wegen der großen Mobilität des Wasserstoffs in der Metallmatrix auch schon unterhalb der Raumtemperatur und vergleichsweise schnell (d.h. in der Größenordnung von Minuten) ablaufen, wogegen bei herkömmlichen Legierungen ein ähnliches magnetisches Verhalten, etwa im Verlauf von Ausscheidungsvorgängen, nur durch "Anlassen" bei höheren Temperaturen und langen Anlaßzeiten auftritt.

Besondere Bedeutung im Rahmen der vorgesehenen Untersuchungen kommt schließlich auch dem Zusammenhang zwischen der Reduzierung des magnetischen Moments und der dafür erforderlichen Wasserstoffmenge zu, wofür bisher lediglich Messungen für Nickel und verschiedene Ni-Cu-Legierungen bei Raumtemperatur vorliegen /10/. Hier sollten deshalb für die in dieser Arbeit verwendeten Legierungen weitergehende Untersuchungen im Temperaturbereich bis 4,2 K durchgeführt werden, um so zuverlässig den Wert der spontanen Magnetisierung bei 0 K ermitteln zu können.

Der magnetische Zustand einer Probe kann im wesentlichen durch die ferromagnetische Hystereseschleife $M(H)$ erfaßt werden. Die darin enthaltene vielseitige magnetische Information sollte im vorliegenden Fall je nach Bedarf vollständig für die Auswertung genutzt werden können. Somit war die Notwendigkeit einer Meßapparatur gegeben, die die Hystereseschleife in einer im oben dargelegten Sinn optimal auswertbaren Form liefert.

1.3 Anforderungen an die Meßapparatur

Der Aufgabenstellung entsprechend betreffen die Anforderungen an die Meßapparatur

- den Temperaturbereich:

Die unter Normaldruck etwa bei Raumtemperatur einsetzende Instabilität der zu untersuchenden Me-H-Systeme legt eine obere Grenze des Temperaturbereichs für die vorgesehenen Messungen fest; diese mußten somit auf den Bereich tiefer Temperaturen (von Raumtemperatur bis 4.2 K) ausgedehnt werden, was den Einsatz eines Cryostaten erforderlich machte (s. hierzu Kap. 2.2).

- die magnetische Feldstärke:

Diese sollte ausreichen, um die für die Messungen vorgesehenen Probenmaterialien bei allen in Frage kommenden Temperaturen hinreichend magnetisch zu sättigen.

Um die Unsicherheiten bei der Festlegung der Sättigungsfeldstärke eingrenzen zu können, wurden maximale Aussteuerungsfeldstärken ange-

strebt, die es ermöglichen sollten, die spontane Magnetisierung aus dem Verlauf der Magnetisierungskurve $M(H)$ im Bereich hoher Feldstärken mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Voruntersuchungen zeigten, daß magnetische Feldstärken in der Größenordnung von etwa $1,3 \times 10^5$ A/m (≈ 1700 Oe) diesen Anforderungen genügen. In Abb. 1.2 sind beispielsweise die bei verschiedenen Aussteuerungsfeldstärken an einer $8 \mu\text{m}$ dicken, kaltgewalzten Ni-Probe bei Raumtemperatur gemessenen Hystereseschleifen wiedergegeben, woraus ersichtlich ist, daß bereits bei einer Feldstärke von ca. $0,7 \times 10^5$ A/m weitgehend magnetische Sättigung erreicht wurde.

Bei der Konzeption einer entsprechenden Feldspule (s. hierzu Kap. 2.1) wurden – um noch eine zusätzliche Toleranz in Richtung höherer

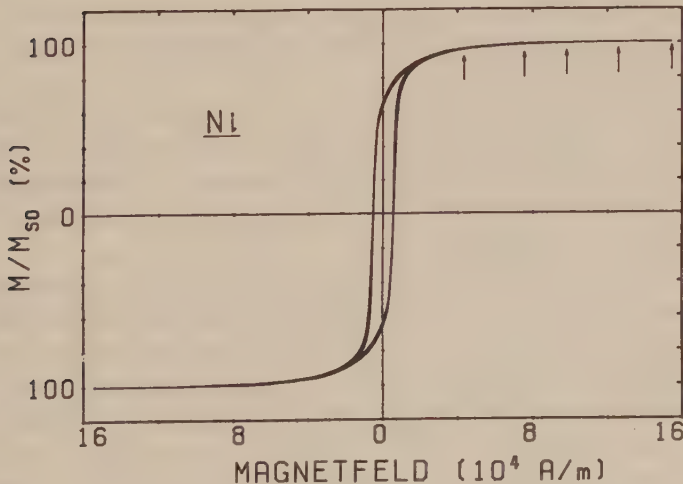


Abb. 1.2. Bei verschiedenen Maximalfeldstärken (zwischen 4×10^4 und 16×10^4 A/m) aufgezeichnete Hystereseschleifen einer $8 \mu\text{m}$ dicken Nickelfolie. Die Pfeile markieren die Endpunkte der verschiedenen Hysteresen, die im überstrichenen Feldstärkebereich praktisch deckungsgleich sind.

(M_{50} – Magnetisierung bei der Maximalfeldstärke 16×10^4 A/m)

Feldstärken zur Verfügung zu haben - Maximalfeldstärken von 2×10^5 A/m bei hinreichender Feldhomogenität zugrundegelegt. Wegen des Platzbedarfs des Cryostaten mußten diese Feldstärken mit einer Luftspule erreicht werden.

- das Meßverfahren:

Dem Umfang des vorgesehenen Meßvorhabens entsprechend - vor allem im Hinblick auf die Auswertbarkeit der zu messenden M_S -T-Kurven war eine hohe Meßpunktdichte anzustreben - wurde ein automatisches Meßverfahren zur Erfassung der gesamten Hystereseschleife in einem einzigen Meßvorgang sowie die Speicherung der Meßwerte zum Zweck späterer Auswertung etwa mit Hilfe eines Rechners unumgänglich.

- die Meßempfindlichkeit und das Auflösungsvermögen, die im vorliegenden Fall bestimmt sind durch

a) die Probengeometrie, da im Interesse einer vollständigen Beladbarkeit Probenmaterial in Folienform (im Dickenbereich zwischen 5 und 20 μm) verwendet wurde;

b) den Legierungsgrad, da zum einen das magnetische Moment des Nickels nach Maßgabe des Cu- bzw. Cr-Gehalts reduziert wird, auf der anderen Seite aber mit abnehmendem Legierungsgrad die temperaturabhängige Änderung der Magnetisierung insbesondere im Temperaturbereich nahe 0 K immer geringer wird;

c) die Wasserstoffbeladung, die zu einer zusätzlichen Verringerung des magnetisch wirksamen Querschnitts der Proben bis letztlich zum Wert 0 (bei vollständiger Beladung) mit einem dementsprechenden Rückgang der Intensität des Probensignals ebenfalls bis auf 0 führt, so daß praktisch beliebig hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit des Meßsystems gestellt wurden. Da insbesondere auch die Probenzustände nahe des Zustandes vollständiger Beladung - also mit verschwindender Magnetisierung - von Interesse sind, wurden neben einer automatischen Meßwerterfassung die Anwendung spezieller Meßtechniken notwendig, und zwar um auch noch intensitätsschwache, gegebenenfalls von Störungen und Rauschen überlagerte Meßsignale auswerten zu können.

Hinsichtlich dieser Anforderungen ist die Methode des 'Signal-

Averaging' besonders geeignet (s. hierzu Kap. 3.1), da mit diesem Verfahren eine (theoretisch) unbegrenzte Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses möglich ist.

- die Zeitauflösung bzw. Meßpunktdichte:

Das Signal-Averaging Konzept setzt ein periodisch erzeugtes Meßsignal voraus, das zur weiteren Verarbeitung digitalisiert wird. Im Hinblick auf die Auswertbarkeit der registrierten Hystereseschleifen $M(H)$ war hierbei eine hohe Meßpunktdichte anzustreben, die eine entsprechend hohe Zeitauflösung der Registrieranordnung bei der Meßwerterfassung verlangte (s. hierzu Abschätzung in Kap. 3.2). Die Auswertung der anfallenden Datenmenge sollte allerdings noch von einem Personal Computer mit einer Speicherkapazität von 48 kbyte bewältigt werden können.

Ein Schwerpunkt in apparativer Hinsicht bestand deshalb darin, ein auf die vorliegende Problemstellung zugeschnittenes Meßwerterfassungssystem aufzubauen, das nach dem Signal-Averaging Konzept arbeitet. Die oben dargelegten Anforderungen an Schnelligkeit und Empfindlichkeit eines solchen Systems, der hierdurch bedingte Speicherplatzbedarf sowie vor allem die zusätzliche Forderung nach einer variablen Zeitbasis für die Meßwerterfassung (s. hierzu Kap. 3.3) machte eine speziell an den vorliegenden Anwendungsfall angepaßte eigene Entwicklung eines Meßwerterfassungssystems notwendig.

Dabei war neben der "Hardware" für die angestrebte automatische Meßwerterfassung in erster Linie auch die "Software" (Meß- und Auswertprogramme) für die Steuerung des Meßablaufs durch einen Rechner und die Auswertung der anfallenden Datenmengen zu erstellen.

Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen wurde die in den nächsten beiden Abschnitten beschriebene, rechnergesteuerte Meßapparatur /54/ entwickelt.

1. Aufbau einer rechnergesteuerten Meßapparatur

In diesem Abschnitt wird das angewandte Meßprinzip erläutert sowie ein Überblick über die weitere Verarbeitung und Auswertung des Meßsignals gegeben. Bei der Beschreibung der einzelnen Komponenten der Meßapparatur nimmt die Meßelektronik wegen der Notwendigkeit einer weitgehenden Neuentwicklung entsprechend breiteren Raum ein.

Daneben wird vor allem auf diejenigen apparativen Elemente näher eingegangen, die wegen spezieller, bei der vorliegenden Anwendung aufgetretener Probleme erforderlich wurden.

2. Meßverfahren und Gesamtkonzept

Die Forderung, die gesamte Magnetisierungskurve $M(H)$ in einem einzigen Meßvorgang zu erfassen, läßt sich unter Verwendung des Verfahrens der Gegeninduktion erfüllen (über Anwendungen dieses Verfahrens wird in /55-61/ berichtet).

Die Probe befindet sich hierbei während der Messung in einer von zwei identischen symmetrisch im Innern einer Feldspule P (s. hierzu Abb. 2.4 und 3.2) koaxial angeordneten Induktionsspulen S_1 (Meßspule) und S_2 (Kompensationsspule). Die Feldspule wird über einen netzbetriebenen Regeltransformator mit sinusförmigem Wechselstrom der Netzfrequenz 50 Hz gespeist. Durch Gegeneinanderschalten der beiden Sekundärspulen werden durch die zeitliche Änderung des durch sie hindurchtretenden magnetischen Flusses Φ im Idealfall amplitudengleiche, um 180° gegeneinander phasenverschobene (und sich somit kompensierende) sinusförmige Spannungen $U_i = -d\Phi/dt$ induziert. Wird eine ferromagnetische Probe in die Meßspule S_1 gebracht, so bleibt nach Abzug der vom Feld $H(t) \sim \sin(\omega t)$ stammenden Signalanteile eine nicht kompensierte probenspezifische Induktionsspannung $U_1^R(t)$ übrig, die proportional zu der Zeit-Ableitung der Magnetisierung dM/dt der Probe ist:

$$\begin{aligned} U_1^R(t) &= U_{i1}(t) - U_{i2}(t) \\ &= -n_1 \mu_0 (F_{Pr} dM/dt + F_1 dH(t)/dt) + n_2 \mu_0 F_2 dH(t)/dt; \end{aligned}$$

F_1, F_2 - Windungsflächen der Induktionsspulen S_1, S_2 ;

n_1, n_2 - Windungszahlen der Induktionsspulen S_1, S_2 ;

F_{Pr} - Probenquerschnitt.

Wegen $F_1 = F_2$ und $n_1 = n_2 = n$ folgt: $U_1^{Pr}(t) = -n \mu_0 F_{Pr} dM/dt$. Dieses Signal stellt im vorliegenden Fall das primäre Meßsignal dar.

Den Wert der Magnetisierung M der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 bzw. bei der Feldstärke $H(t_0) \sim \sin(\omega t_0)$ erhält man durch Integration:

$$\int_0^{t_0} U_1^{Pr}(t) dt \sim M(H(t_0)).$$

In Abb. 2.1 ist die gegenseitige Phasenbeziehung der diskutierten Signale wiedergegeben.

Zur ständigen visuellen Kontrolle sollten das Magnetisierungssignal dM/dt sowie die Hystereseschleife $M(H)$ parallel zum Meßvorgang oszillographisch aufgezeichnet werden. Hierzu wird das dM/dt -Signal zunächst mittels einer Widerstandsbrücke aus dem Sekundärstromkreis ausgekoppelt, verstärkt und direkt bzw. nach elektronischer Integration an die Ordinateneingänge des Signal-Monitors gelegt (s. Abb.

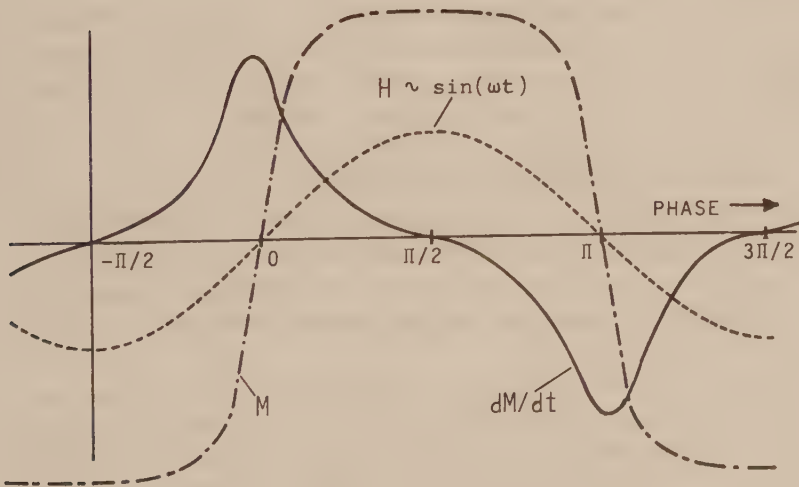


Abb. 2.1. Gegenseitige Phasenbeziehung von Feldstärke H , dM/dt -Signal und Magnetisierung M .

3.2). Zu einer Darstellung der Feldabhängigkeit der Magnetisierung, also der ferromagnetischen Hystereseschleife $M(H)$, benötigt man schließlich noch ein zur Erregerfeldstärke proportionales Spannungssignal, das an dem in den Primärstromkreis geschalteten Widerstand R (s. Abb. 3.2) abgegriffen wird und zur Horizontalablenkung am Signal-Monitor dient. Die (ungescherte) Hysteresekurve erscheint dann als Lissajous-Figur auf dem Bildschirm. Weitere Einzelheiten und spezielle Anwendungen dieses 'AC hysteresis loop tracer' sind in /54,56,59-61/ enthalten.

Das Gegeninduktionsverfahren stellt damit eine vom Prinzip her einfache und schnelle Methode dar, das magnetische Verhalten ferromagnetischer Proben zu untersuchen, ohne dabei die Position der Probe verändern zu müssen. Es besitzt außerdem den Vorteil, daß als primäres Meßsignal die Zeitableitung der Magnetisierung dM/dt (bzw. die differentielle Suszeptibilität dM/dH) zur Verfügung steht, die den magnetischen Zustand einer Probe wesentlich empfindlicher wiedergibt, als die aus diesem Signal durch Integration hervorgehende Hystereseschleife (s. etwa die Abbildungen 5.3-5.5).

Bereits früher wurde eine auf diesem Prinzip basierende Meßapparatur /61/ zur Untersuchung kurzlebiger magnetischer Zustände entwickelt, wie sie während der Wasserstoffbeladung bzw. beim Zerfall der Hydride von Nickel (und Nickellegierungen) vorkommen.

Die im vorigen Abschnitt zusammengestellten Anforderungen an das Meßsystem, insbesondere die angestrebte hohe Meßempfindlichkeit, machte im vorliegenden Fall den Einsatz besonderer Meßtechniken notwendig, wie sie in dem eigens für diese Anwendung entwickelten rechnergestützten Meßwerterfassungssystem realisiert wurden (Beschreibung s. Kap. 3).

Mit Hilfe dieses Meßsystems wird das gemäß der Netzfrequenz periodisch erzeugte Meßsignal (dM/dt von S_1 und S_2) - parallel zur oszillographischen Aufzeichnung - über eine bestimmte Anzahl von Signaldurchläufen nach dem Signal-Averaging-Verfahren (s. Kap. 3.1) aufakkumuliert und dabei bis zu einem jeweils festzulegenden Maß von Störsignalen und Rauschen diskriminiert. Hierzu muß das Meßsignal bei

jedem Durchlauf in eine durch die angestrebte Meßpunktdichte vorgegebene Anzahl diskreter Meßwerte aufgelöst und diese in einem Memory zwischengespeichert werden. Nach beendeter Meßwerterfassung werden die gesammelten Meßdaten in den Rechner übertragen und schließlich zum Zweck späterer Analyse auf Disketten abgespeichert.

Die Integration der dm/dt -Meßwerte, d.h. die Ermittlung der auszuwertenden Hystereseschleife $M(H)$, wird im vorliegenden Fall numerisch mit Hilfe des Rechners durchgeführt (näheres hierzu siehe Kap. 3.6).

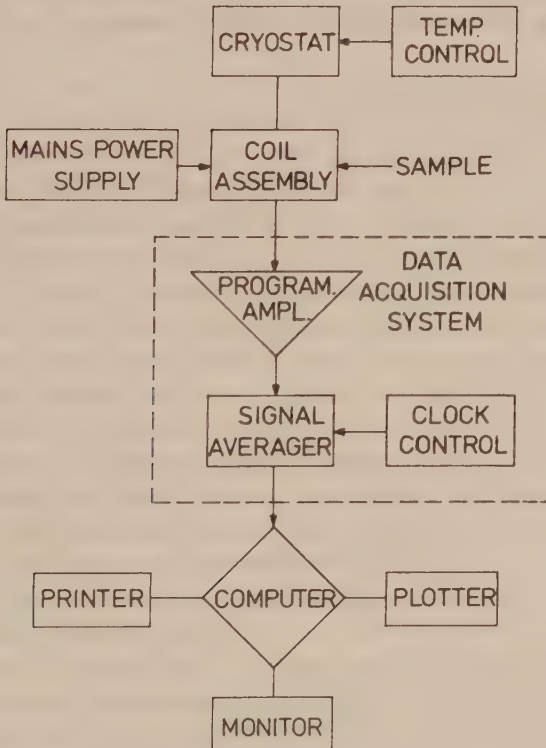


Abb. 2.2. Übersichtsdiagramm der Meßapparatur.

Ein Überblick über die Signalverarbeitung im Meßwerterfassungssystem wird in Abb. 3.5 gegeben.

Der gesamte Meßablauf ist durch das Meßprogramm festgelegt und wird vom Rechner aus überwacht. Es handelt sich dabei um einen Personal Computer Typ APPLE II mit 48 kbyte Speicherkapazität. Angeschlossen sind 2 Floppy-Laufwerke zur Datenendspeicherung sowie ein Matrixdrucker, mit dessen Hilfe die Messungen kommentiert und Meßparameter sowie Geräteeinstellungen automatisch dokumentiert werden. Der Monitor dient zur Signalaufzeichnung und zur graphischen Darstellung der Meßwerte.

In Abb. 2.2 ist der Gesamtaufbau der Meßapparatur mit den wichtigsten Komponenten skizziert, die im folgenden beschrieben werden.

2.1 Spulensystem, Stromversorgung

a) Feldspule

Wesentliche Kriterien bei der Konzeption der Feldspule, mit der magnetische Wechselfelder bis zu einem Maximalwert von etwa 2×10^5 A/m erreicht werden sollten, waren der Platzbedarf des Cryostaten (s. Kap. 2.2), ferner die zu fordernde Feldhomogenität von mehr als 99 % über eine vorgesehene Probenlänge von 30 mm sowie kühltechnische Gesichtspunkte im Hinblick auf die hohen Stromstärken, die für solch große Feldstärken erforderlich wurden. Die Feldspule wurde unter Berücksichtigung der wichtigsten, teilweise miteinander konkurrierenden Bedingungen mit Hilfe eines Computer-Programms optimiert und die folgenden endgültigen Daten festgelegt: die Spule trägt über eine Länge von 33 cm 400 Windungen eines doppelt gelegten Kupferdrahtes mit (zur Maximierung des Füllfaktors) rechteckförmigem Querschnitt von insgesamt $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Der mittlere Windungsdurchmesser beträgt 11,5 cm. Die Spule besitzt eine Induktivität von 5 mH, einen ohmschen Widerstand von $60 \text{ m}\Omega$ sowie einen Scheinwiderstand bei 50 Hz von $1,57 \Omega$.

Um magnetische Feldstärken der eingangs genannten Größenordnung zu erreichen, waren somit Stromstärken von etwa $I_{\text{eff}} = 130 \text{ A}$ bzw. eine Leistungsaufnahme von ca. 27 kW erforderlich, die nicht zur Verfügung standen. Zur Kompensation des induktiven Blindwiderstandes der Spule wurde deshalb der Primärstromkreis durch Reihenschaltung einer Konden-

satorbatterie (Gesamtkapazität $C = 2026 \mu\text{F}$) zur Feldspule zu einem Serienschwingkreis mit der Resonanzfrequenz 50 Hz erweitert (s. hierzu Abb. 3.2). Hierdurch konnte der Leistungsbedarf auf etwa 1 kW gesenkt werden, der über einen Regeltrafo aus dem öffentlichen Stromnetz gedeckt wird.

Die scharfe Resonanzbedingung eines solchen Schwingkreises bewirkt außerdem eine Dämpfung der Oberwellen der Erregerfrequenz (hier 50 Hz), so daß diese nicht nennenswert zum Induktionssignal beitragen. Ein Maß für diese Dämpfung ist die Größe

$$\varepsilon = \ln(|R_{\omega}|/|R_{\omega_0}|); R_{\omega} - \text{Scheinwiderstand bei der Frequenz } \omega; \\ \omega_0 - \text{Resonanzfrequenz.}$$

Abb. 2.3 zeigt die an dem hier verwendeten Schwingkreis gemessene Dämpfungscharakteristik (zum Vergleich ist zusätzlich die aus den Daten des Schwingkreises berechnete ideale Dämpfungskurve mit einge-

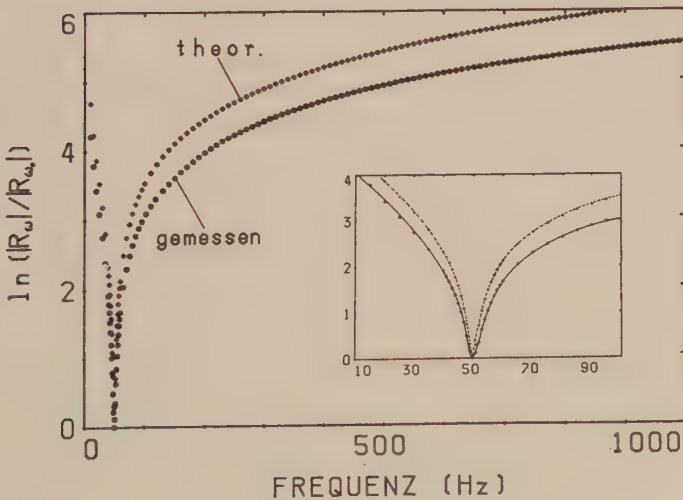


Abb. 2.3. Dämpfungscharakteristik des Resonanzschwingkreises (im Primärstromkreis) mit Ausschnittvergrößerung des Frequenzbereichs um die Resonanzfrequenz 50 Hz.

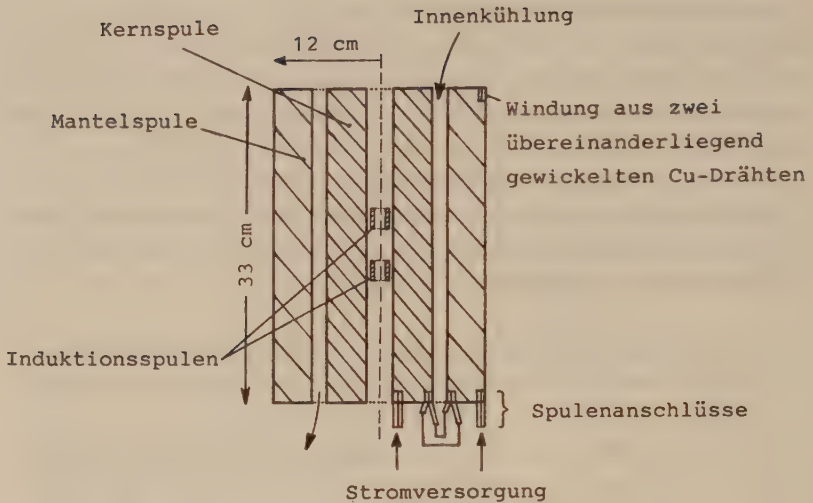


Abb. 2.4. Schematischer Aufbau der Feldspule aus zwei Teilsulen (Kern- und Mantelspule) sowie deren Verschaltung.

zeichnet): der hieraus ersichtliche steile Widerstandsanstieg in der Umgebung der Resonanzfrequenz 50 Hz führte nachweislich zu einer deutlichen Verbesserung des Klirrfaktors des Erregerstromes.

Bei einer Betriebsfrequenz von 50 Hz kommt es im übrigen noch nicht nennenswert zu unerwünschten dynamischen Nebeneffekten (wie Wirbelströme etc.); Streukapazitäten und kapazitive Kopplungseffekte sind bei Frequenzen dieser Größenordnung ebenfalls zu vernachlässigen.

Der oben angegebene Gesamtdrahtquerschnitt pro Windung der Feldspule war aus technischen Gründen nur in Form zweier aufeinanderliegend gewickelter Cu-Drähte von jeweils $4 \times 8 \text{ mm}^2$ realisierbar. Bei Testmessungen wurde aber festgestellt, daß die bei dieser Wickeltechnik innerhalb jeder einzelnen Windung entstehenden Radianunterschiede in der Summe dazu führen, daß im Wechselstrombetrieb an den Spulenanschlüssen hohe Spannungsdifferenzen zwischen den beiden Enden der parallellaufenden Drahtwicklungen auftreten. Dieser auf Selbstinduktion

zurückzuführende Effekt hatte einen erheblichen Wirkleistungsverlust zur Folge.

Diese Schwierigkeit konnte dadurch behoben werden, daß die Feldspule aus zwei getrennt gefertigten Teilspulen (Kern- und Mantelspule) mit gleicher Länge und etwa gleicher Wicklungshöhe (ca. 5,5 cm) zusammengesetzt wurde (s. hierzu Abb. 2.4). Hierzu war die Kernspule so in die äußere Mantelspule (lichte Weite ca. 13 cm) einzupassen, daß der Zwischenraum noch für eine Innenkühlung genutzt werden konnte. Die Enden der parallellaufenden Drahtwicklungen mußten bei jeweils einem Anschluß pro Teilspule isoliert gegeneinander herausgeführt und "über Kreuz" mit denjenigen des anderen Spulenteils zusammengeschaltet werden, d.h. der Anfang der außenliegenden Wicklung der Mantelspule mit dem Ende der innenliegenden Wicklung der Kernspule und umgekehrt*, wie dies in Abb. 2.4 skizziert ist.

b) Induktionsspulen

Im Hinblick auf das oben dargelegte Differenzverfahren wurden die Induktionsspulen nach Möglichkeit identisch gefertigt; insbesondere die beiden Induktivitätswerte wurden über die Windungszahl streng aufeinander abgestimmt, um phasenverschobene, dem Probensignal überlagerte Restspannungen zu vermeiden. Ein Abgleich der ohmschen Widerstände der beiden Induktionsspulen ist im vorliegenden Fall außerhalb der Spulen-anordnung mit der in Abb. 3.2 skizzierten Widerstandsbrücke möglich, mit der außerdem Unsymmetrien beim Positionieren der Sekundärspulen in der Feldspule berücksichtigt werden können.

Elektronische Störungen seitens der umgebenden Geräte wurden durch Abschirmung des Sekundärkreises ausgeschaltet. Um Schleifenströme im Sekundärkreis zu vermeiden, wurden die beiden Induktionsspulen über die Abschirmung der zur Signalleitung verwendeten BNC-Kabel zusammengeschaltet und auf Masse gelegt.

Die Windungszahl der Induktionsspulen wurde empirisch so festgelegt, daß sich bei Verwendung einer Nickel-Probe mit der für die vor-

* Mündlicher Hinweis von Herrn Dr. Quante, Lehrstuhl f. Elektrotechnik, TU München.

gesehenen Messungen typischen Geometrie ($30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$) ein optimal zu verstärkendes Induktionssignal in der Größenordnung von 10 mV ergab.

Eine höhere Windungszahl hätte zwar im allgemeinen eine Steigerung der Empfindlichkeit des Spulensystems, nicht jedoch des Auflösungsvermögens (Verhältnis der Amplituden von Nutzsignal und Störanteil) zur Folge. Stattdessen würden sich die dadurch gleichzeitig erhöhten Spulenkapazitäten und die damit verbundenen Phasenverschiebungen störend bemerkbar machen.

Jede der beiden Induktionsspulen trägt somit über eine Windungslänge von 6 mm (Innendurchmesser 13 mm) insgesamt 2280 Windungen eines 0,1 mm dicken Kupferdrahtes. Dies ergibt einen ohmschen Widerstand von jeweils $300 \text{ }\Omega$; die Induktivität beträgt 98,5 mH.

Spulenträger aus Teflon gestatten, den gegenseitigen Abstand der koaxial angeordneten Sekundärspulen zur Anpassung an die Feldgeometrie zu variieren. Die Spulenanordnung wird mit Hilfe einer Justiervorrichtung im homogenen Bereich des Magnetfeldes anhand des oszillographisch aufgezeichneten Differenzsignals $U_{i1}(t) - U_{i2}(t)$ optimal (im Sinne bestmöglicher Kompensation des Feldanteils der Induktionssignale) positioniert.

2.2 Cryostat, Meßzelle

Die Messungen wurden teilweise unter Verwendung eines Continuous Flow Cryostaten CF 104 der Fa. Oxford Instruments, teilweise mit Hilfe speziell angefertigter Dewar-Meßzellen durchgeführt.

a) Cryostat

Der Cryostat wurde mit flüssigem Helium betrieben, das über einen gegenstromgekühlten Vakuummantelheber aus der Vorratskanne in den Cryostaten strömte und in das Rückführsystem abgesaugt wurde. Aufgrund der geringen Wärmekapazität des CF-Cryostaten konnte ein Temperaturzyklus (d.h. Abkühlen der Probe von Raumtemperatur bis auf 4,2 K mit anschließender Wiedererwärmung) in weniger als 3 h bei gleichzeitig geringem Heliumverbrauch durchlaufen werden.

Der untere Teil des beweglich montierten Cryostaten erhielt durch

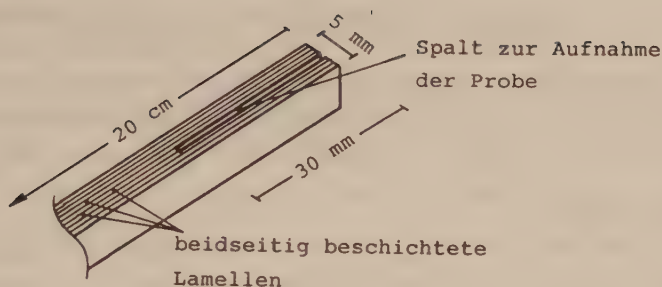


Abb. 2.5. Aufbau des 'Kühlfingers' zur Probenhalterung.

Ansetzen eines stabförmigen Probenhalters (20 cm lang; 5 mm breit; quadratischer Querschnitt), in dessen Ende die Probe einzusetzen war, die Form eines dünn auslaufenden "Kühlfingers", der in die Feldspule eingeführt werden konnte. Ein stabiles Zahnstangengetriebe sorgte in Verbindung mit Zentrierstücken für eine koaxiale reproduzierbare Positionierung der Probe innerhalb der Meßspule S_1 .

Um einerseits gute Wärmeleitung zu erreichen, andererseits aber Wirbelströme zu vermeiden, war es notwendig, den "Kühlfinger" lamellenförmig aufzubauen (s. Abb. 2,5): die Lamellen wurden aus beidseitig mit Kupfer belegtem, elektrisch isolierendem Trägermaterial (von 70 μm Dicke) geschnitten und mit einem wärmeleitenden Spezialkleber zusammengefügt.

Der Probenhalter wurde mit Superisulationsfolie umwickelt und das den evakuierten Probenraum umschließende Glasrohr innen verspiegelt. Testmessungen ergaben, daß durch diese Maßnahmen der Temperaturgradient längs des Probenhalters (bei einem Isolationsvakuum $< 10^{-4}$ Torr) auf 0,25 K/cm gesenkt werden konnte. Damit war sichergestellt, daß die sich über eine Probenlänge von 30 mm einstellenden Temperaturunterschiede unter 1 K lagen.

Der Probenraum mußte zum Einsetzen der Probe in die Halterung belüftet und anschließend schnellstmöglich wieder evakuiert werden. Die hierzu erforderlichen kleinen Evakuierungszeiten konnten trotz der niedrigen Leitwerte in Cryostat und Probenraum mit Hilfe eines Turbomolekular-Pumpstands der Fa. Balzers, Typ TSH111, erreicht werden.

Ein elektronisches Regelgerätes DTC2 der Fa. Oxford Instruments in Verbindung mit einem manuell zu bedienenden Regelventil in der Abgasleitung zur Dosierung des Heliumdurchflusses gestattete Temperaturen zwischen 3 K und 300 K anzusteuern und für Messungen bei konstanter Temperatur auf $\pm 0,1$ K zu stabilisieren.

b) Dewar-Meßzelle

Die Dewar-Meßzelle wurde vor allem bei Messungen an den im Wasserstoffgas-Hochdruck beladenen Proben (s. hierzu Kap. 4) als Alternative zum "Finger-Cryostaten" eingesetzt und besaß eine entsprechend angepaßte Geometrie.

Das flüssige Helium gelangte hier über eine ca. 1 mm dicke Glaskapillare, die an den Vakuummantelheber angeschraubt werden konnte, in den Probenraum. Der Heliumdurchfluß war über ein Nadelventil zu steuern.

Die Probe wurde am Ende eines 25 cm langen Kunststoff-Rundholms mit 4 mm Durchmesser in den Probenraum der Meßzelle eingeführt und wie im Fall des Finger-Cryostaten mit Hilfe einer mechanischen Haltevorrichtung innerhalb der Meßspule S_1 positioniert. Die Dewar-Meßzelle hatte neben einem sehr geringen Heliumverbrauch außerdem den Vorteil, daß die Proben auch beim Probenwechsel ständig unter Tieftemperatur-Bedingungen verbleiben konnten.

Die Messung der Probentemperatur erfolgte jeweils direkt am Ort der Probe mit Hilfe eines geeichten Au(Fe)-Chromel Thermoelements (Meßgenauigkeit ± 1 K; bezogen von der Fa. Heraeus einschl. Eichtafel).

3. Entwicklung eines schnellen Meßwerterfassungssystems

Im folgenden sei anhand des Blockschaltbildes in Abb. 3.2 der prinzipielle Aufbau und die Organisation des für die vorgesehenen Messungen konzipierten rechnergestützten Meßwerterfassungssystems* dargelegt. Dabei wird auch hier wieder vor allem auf diejenigen Probleme eingegangen, die diese Neuentwicklung letztlich notwendig machten.

Auf die Wiedergabe detaillierter Schaltbilder wurde hier ebenso verzichtet wie auf die Beschreibung elektronischer Details. Sofern spezielle, auf den vorliegenden Anwendungsfall zugeschnittene Techniken behandelt werden müssen, sind deren wesentliche Elemente kurz erläutert und - falls für ein tieferes Verständnis erforderlich - gegebenenfalls im Anhang ausführlicher diskutiert.

Das Meßwerterfassungssystem stellt eine weitgehend selbständige elektronische Einheit mit eigenem Speicher (Memory; s.Kap. 3.2 a) und eigener Steuerlogik dar. Die Vorbereitung des Meßvorgangs (s. Kap. 3.2 b) sowie die Übertragung der nach Beendigung der Meßwerterfassung im Speicher gesammelten Rohdaten (s. Kap. 3.5) wird vom Rechner aus gesteuert. Hierzu wurde ein fester Satz von Steuerbefehlen implementiert (s. Anhang 2). Mit dieser Konzeption konnte einerseits ein hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich des frei programmier- und nutzbaren Rechners gewährt, andererseits aber das System selbst sehr problemspezifisch entwickelt werden. Die Meßwerterfassung kann "life" auf dem Monitor mitverfolgt werden (s. Kap. 3.2 c).

Die eigentliche Meßwerterfassung, d.h. die Auflösung des Meßsignals in diskrete Meßpunkte sowie die Signal-Averaging Prozedur, geht unabhängig vom Rechner vor sich und wird durch eine eigene Taktfrequenz gesteuert. Als Taktgeber dient ein eigens für dieses System entwickelter Quarzoszillator, mit dem es möglich wurde, den Zeittakt der Meßwerterfassung an die im allgemeinen nicht streng konstante

* Die Hardware des Meßwerterfassungssystems wurde in enger Kooperation mit dem Leiter des Elektroniklabors der Sektion Physik, Herrn Dipl.-Ing. (FH) J. Wieser, entwickelt.

Netzfrequenz anzupassen (näheres hierzu s. Kap. 3.3).

Im folgenden Abschnitt soll das Prinzip des Signal-Averaging sowie die im vorliegenden Fall verfolgte technische Realisierung dargestellt werden.

3.1 Prinzip und technische Realisierung des Signal-Averaging Konzepts

Wie in Kap. 1.3 erläutert, können die bei magnetischen Messungen an Me-H-Systemen auftretenden Signale letztlich so intensitätsschwach werden, daß sie teilweise oder auch ganz im Signalrauschen verschwinden. Die Meßsignale können außerdem von kohärenten wie inkohärenten, kurzzeitigen oder periodischen Störsignalen überlagert sein, wie sie etwa in der Nähe von Magnetfeldern oder starken induktiven Stromverbrauchern häufig auftreten.

Diese Situation ist ein typischer Anwendungsfall für Signal-Averaging (SA): mit SA kann - statistisches Rauschen vorausgesetzt - die Signalauflösung beliebig gesteigert werden, da theoretisch jeder gewünschte Grad an Rauschunterdrückung erreichbar ist. Auch der Einfluß inkohärenter periodischer Störungen oder kurzzeitiger nicht kontrollierbarer Einstreuungen läßt sich mit SA innerhalb gewisser Grenzen stark reduzieren.

Periodisch überlagerte Signalkomponenten mit fester Phasenbeziehung zum Nutzsignal, also z.B. durch das Netz eingestreute Störungen, oder auch synchrones Rauschen können durch 'inverses' Averaging, d.h. durch die spektrale Subtraktion zweier getrennt gemessener Signale voneinander, sogar vollständig eliminiert werden. Mit inversem SA ist es ferner möglich, geringe Veränderungen vor einem großen Signalhintergrund zu messen oder auch systematische Fehler zu berücksichtigen.

Die für Signal-Averaging erforderlichen digitalen Techniken bieten gewissermaßen nebenbei auch die notwendigen Voraussetzungen, um Signale jeder Größe - wie in Kap. 1.3 gefordert - mit hoher Meßpunktdichte zu registrieren. Eine hohe Meßpunktdichte ist im vorliegenden Fall die Voraussetzung für die Erfassung und Auswertung steiler dM/dt -Peaks.

Das Grundprinzip des Signal-Averaging besteht darin, daß ein periodisch erzeugtes Signal (etwa im vorliegenden Fall das Magnetisierungssignal dM/dt) über eine bestimmte Anzahl von Perioden hinweg abgetastet, digitalisiert und die digitalen Meßwerte in einem Speicher fortlaufend aufakkumuliert werden. Gleichzeitig mit dem Nutzsignal muß ein phasenstarrer Synchronisationsimpuls (Trigger) erzeugt werden, der bei jedem Signaldurchlauf zum selben Zeitpunkt die Erfassung des Signals und die Speicherung der digitalen Meßwerte auslöst.

Mit fortschreitender Anzahl von Erfassungszyklen ('scans') verstärken sich dabei die kohärenten Signalanteile, während sich die überlagerten inkohärenten Störanteile mehr und mehr "herausmitteln"*. Diese Art der Mittelwertbildung führt somit zu einer zunehmenden Verbesserung des SNR ('signal-to-noise ratio'), d.h. des Amplitudenverhältnisses zwischen Nutzsignal und inkohärenten Störungen.

Das Signal-Averaging Konzept kann auf der Basis verschiedener Algorithmen durchgeführt werden, die jeweils durch spezielle Hardware realisiert werden müssen. Welcher Algorithmus für ein vorgegebenes Problem in Frage kommt, richtet sich nach der verfügbaren Speicherkapazität und der Auflösung des Analog-Digital-Wandlers (ADC) sowie nach der angestrebten SNR-Verbesserung.

Im vorliegenden Fall wurde das sog. 'Linear Summation Averaging' (LSA) gewählt, das einer automatischen Hintereinanderausführung von n gleichartigen Einzelmessungen entspricht und folgendermaßen realisiert wurde:

Der Abtastvorgang geschieht mit Hilfe einer Sample-and-Hold-Technik.

* Gemäß der Fourier-Theorie besitzt jedes periodische Signal ein diskretes Frequenzspektrum, inkohärent überlagerte Störungen (etwa statistisches Rauschen) dagegen ein kontinuierliches Frequenzspektrum. Das fortgesetzte Aufakkumulieren des Gesamtsignals in der oben beschriebenen Weise bewirkt, daß die Frequenzbänder zwischen den Vielfachen der Grundfrequenz f_0 (hier 50 Hz) umso schärfer herausgefiltert werden, je länger die Gesamterfassungszeit, d.h. je größer die Anzahl der 'scans', ist.

nik (S/H), mit der während eines Erfassungszyklus ('scan') aus dem Nutzsignal dM/dt mit der Periode T - diese entspricht hier der Netzperiode von nominell 20 ms - in regelmäßigen Zeitintervallen ΔT jeweils ein Meßwert entnommen, dieser dann mittels eines ADC digitalisiert und in einem Speicher (Memory) mit insgesamt N Speicherplätzen oder "Adressen" abgelegt wird (wobei gilt $N \times \Delta T = T$). Dabei ist jedem ΔT -Intervall eine bestimmte Memoryadresse zugeordnet.

Die Zeitintervalle ΔT werden durch den Takt einer systemimmanenten Zeitbasis, die von dem oben angesprochenen Quarzoszillator abgeleitet wird, vorgegeben. In Abb. 3.1 ist dieser Abtast-('sampling')-Vorgang, bei dem das analoge Meßsignal in N diskrete, bezüglich der Zeitachse äquidistante Meßpunkte ('samples') aufgelöst wird, schematisch dargestellt. Die Größe N , die gewöhnlich ein Vielfaches von 1024 (= 1k) beträgt, war gemäß der geforderten Zeitauflösung festzulegen (s. hierzu nächsten Abschnitt).

Die Meßwerterfassung wird so gesteuert, daß bei jedem 'scan' der in einem bestimmten ΔT -Intervall aus dem Meßsignal entnommene Meßwert

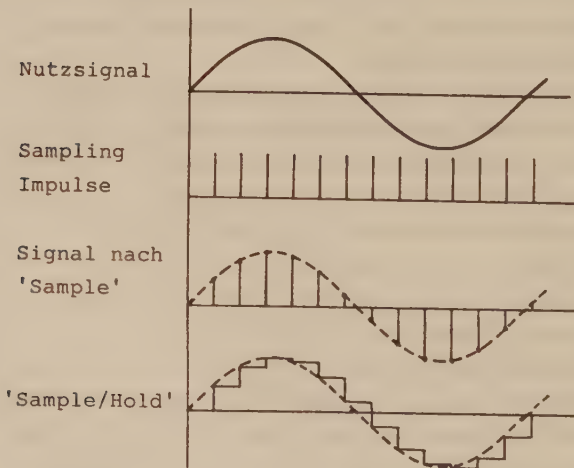


Abb. 3.1. Vorgang des Signal-Abtastens ('signal-sampling').

stets in dieselbe ihm zugeordnete Memoryadresse gelangt und zu der dort gespeicherten Summe der Meßwerte aus vorangegangenen 'scans' addiert wird.

Die entsprechende Rekursionsformel im Fall des LSA lautet:

$$A_1(n) = \sum_{k=1}^n S_1(k) = S_1(n) + A_1(n-1)$$

$A_1(n)$ - Summe der Meßwerte in Adresse 1 nach n 'scans';

$S_1(k)$ - beim k. 'scan' im ΔT -Intervall 1 gemessener Wert;

n - Anzahl der durchgeführten 'scans'.

Die Verbesserung des SNR ist hier - statistisches Rauschen vor-
ausgesetzt - proportional zu $\sqrt{n}$. Das LSA-Verfahren besitzt eine Reihe
von Vorteilen: So werden etwa alle einem bestimmten Intervall ΔT auf
der Zeitachse zugeordneten, aber aus verschiedenen 'scans' stammenden
Meßwerte bei der Summenbildung gleich gewichtet, so daß das Ergebnis
bei $n \gg 1$ durch kurzzeitig auftretende Störsignale kaum beeinflusst
wird. LSA ist ferner einfach zu implementieren, da zur Darstellung und
Weiterverarbeitung der digitalisierten Meßwerte keine 'floating-
point'-Arithmetik notwendig ist; dies bedeutet geringeren Hardware-
aufwand und schnelleres Averaging.

3.2 Spezielle Hardwarekomponenten

a) Das Memory

LSA ist ein relativ speicherplatzintensives Verfahren. Um die
Rahmendaten für das Meßwerterfassungssystem festzulegen, waren deshalb
einige Vorüberlegungen hinsichtlich des tatsächlichen Speicherplatzbe-
darfs anzustellen: dieser wurde einmal durch die erforderliche Zeit-
auflösung (bzw. Meßpunktdichte) und außerdem durch die angestrebte
SNR-Verbesserung bestimmt; dementsprechend waren Speicherbreite (An-
zahl N der Speicheradressen) und Speichertiefe (Datenwortlänge pro
Adresse) festzulegen.

Die erforderliche Speicherbreite wurde mit Hilfe des Abtasttheo-
rems für Zeitfunktionen abgeschätzt [62]: dieses besagt, daß eine
kontinuierliche, in regelmäßigen Zeitabständen ΔT abgetastete Funktion
 $s(t)$ mit endlicher Frequenzbandbreite nur dann ohne Informationsver-
lust durch eine endliche Anzahl diskreter Amplitudenwerte repräsen-

tiert wird, wenn die Abtastfrequenz f_p folgende Bedingung erfüllt:

$$(3.1) \quad f_p = 1/\Delta T \geq 2f_{\max},$$

wobei $f_{\max}$ die obere spektrale Grenzfrequenz von $s(t)$ ist; dies bedeutet, daß von jedem aus der spektralen Zerlegung der Funktion $s(t)$ resultierenden Frequenzanteil mindestens 2 Meßproben pro Periode entnommen werden müssen.

Bei den vorliegenden Magnetisierungssignalen dM/dt können bisherigen Erfahrungen zufolge die Frequenzanteile oberhalb von ca. 50 kHz vernachlässigt werden, ohne das Signal in unzulässiger Weise zu verfälschen. Gemäß der Bedingung (3.1) ist demnach eine Abtastfrequenz f_p in der Größenordnung von 100 kHz ausreichend. Dieser Wert war folglich der Zeitbasis des Meßwerterfassungssystems zugrunde zu legen, woraus sich die folgenden Eckdaten für die Organisation des Meßwerterfassungssystems ergaben:

Die Taktfrequenz, mit der das analoge Meßsignal dM/dt abgetastet wird, wurde auf 102,4 kHz festgelegt (im weiteren auch als 'system-clock' bezeichnet). Unter Berücksichtigung der Periode T des Nutzsignals von nominell 20 ms (= Netzperiode), beträgt folglich der Abstand zweier Meßpunkte auf der Zeitachse (als Maß für die Zeitauflösung) $\Delta T = 10 \mu s$, so daß das dM/dt -Signal in insgesamt $N = 2048$ diskrete (äquidistante) Meßpunkte aufgelöst wird.

Zur Aufnahme der Meßwerte wurde somit eine Speicherbreite von $N = 2$ kbit erforderlich. Da pro Meßpunkt bei der Datenakkumulierung jeweils ein Taktintervall von $10 \mu s$ Dauer für Erfassung, Digitalisierung und Speicherung zur Verfügung steht, wurde der Einsatz eines schnellen Analog-Digital-Wandlers notwendig (der verwendete ADC besitzt $2 \mu s$ Umwandlungszeit und 12 bit Auflösung). Eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge bei der Datenakkumulierung wird in Anhang 1a gegeben.

Die Speichertiefe, durch die die Länge w des unter einer Memoryadresse gespeicherten "Datenwortes" festgelegt wird, wurde im vorliegenden Fall großzügig bemessen und beträgt 28 bit (27 Datenbits + Vorzeichenbit). In Verbindung mit der Auflösung des verwendeten ADC ($d=12$

bit) läßt sich gemäß der Formel $n = 2^{w-d} = 65536$ die maximal mögliche Anzahl von 'scans' bis zum Überlauf des Memorys abschätzen (vorausgesetzt, der ADC wird voll ausgesteuert). Mit der hier geschaffenen Konfiguration sind somit SNR-Verbesserungen bis zum Faktor 256 zu erreichen. Unter realen Bedingungen sind meist sogar noch mehr 'scans' möglich, da das Rauschen nicht so schnell akkumuliert wie die kohärenten Signalanteile. In der Praxis muß jedoch meist ein Kompromiß zwischen SNR-Verbesserung und Meßzeit geschlossen werden.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde das Meßwerterfassungssystem schließlich mit einem eigenen 2 kbit x 28 bit-Memory (bestehend aus 14 statischen RAM-Bausteinen Typ 2114; Fa. Texas Instruments; Organisation 1 kbit x 4 bit; Zugriffszeit 400 ns) ausgestattet. Der Rechner kann deshalb wie erwähnt auch während der Messung noch für andere Aufgaben eingesetzt werden. Das Memory ist in zwei Blöcke mit je 1k x 28 bit Speicherkapazität aufgeteilt. Bei der Datenakkumulierung während der Meßwerterfassung werden bei jedem Signaldurchlauf alle N=2048 Adressen nacheinander aufgerufen. Dies geschieht durch einen Zähler, dem sog. ADDRESS COUNTER, über die entsprechenden Leitungen eines 11 bit-Adressenbusses (s. Abb. 3.2 und Anhang 1).

b) Programmierbare Verstärkereinheit

Bevor das aus dem Sekundärstromkreis ausgekoppelte Probensignal dM/dt dem Meßwerterfassungssystem zugeführt (bzw. parallel dazu oszilogographisch aufgezeichnet) wird, muß es bis zur vollen Aussteuerung des ADC verstärkt werden, da nur so dessen hohe Auflösung zum Tragen kommt. Im vorliegenden Fall wird hierzu ein programmierbarer Verstärker (Programmable Gain Instrumentation Amplifier PGIA 3606BG, Fa. Burr Brown) eingesetzt, dessen Verstärkungsgrad der Höhe des jeweiligen Probensignals angepaßt werden kann. Der PGIA besitzt 11 Verstärkungs-(GAIN-)stufen, die vom Rechner aus jeweils durch ein 4 bit-Wort gesetzt werden. Der Verstärkungsfaktor kann dabei von 2^{10} (=1024) bis 2^0 (=1) von Stufe zu Stufe jeweils halbiert werden.

Das Meßprogramm wurde so gestaltet, daß die Anpassung des Verstärkungsfaktors - diese dient im übrigen auch der Empfindlichkeitssteigerung bei intensitätsschwachen Probensignalen - automatisch er-

folgt:

Vor dem Start der Meßwerterfassung wird (neben der gewünschten 'scan'-Zahl) zunächst die höchste Verstärkungsstufe gesetzt. Übersteigt das derart verstärkte Meßsignal die maximale Eingangsspannung des ADC (± 5 V im bipolaren Betrieb), so erhält der Rechner eine Aufforderung zur Programmunterbrechung (ADC-OVERFLOW Interrupt; s. Abb. 3.2), die aufgrund ihrer höheren Priorität einen Sprung vom Hauptprogramm in eine Interruptbehandlungs-Subroutine (s. Anhang 5 b) auslöst*. Innerhalb dieses Unterprogramms wird der Verstärkungsgrad durch sukzessives Dekrementieren der Verstärkungsstufe soweit herabgesetzt, bis kein ADC-Overflow mehr signalisiert wird (s. hierzu auch Abb. A.4 und Anhang 5a u. 6).

c) Signal-Monitor Einheit

Zur laufenden Kontrolle über den jeweiligen Stand der Meßwerterfassung und die bis dahin erreichte Güte des gespeicherten Meßsignals, wurde die Möglichkeit geschaffen, die Datenakkumulierung im Speicher des Meßwerterfassungssystems "life" auf dem Signal-Monitor (s. Abb. 3.2) mitzuverfolgen. Die zur oszillographischen Aufzeichnung von Speicherbreite (X-) und Speichertiefe (Y-Ablenkung) erforderlichen Signale werden folgendermaßen gewonnen:

In Abszissenrichtung wird der in einen entsprechenden Analogwert umgewandelte (12 bit-DAC Model 80-CBI-V; Fa. Burr Brown) momentane Zählerstand des ADDRESS COUNTERs aufgezeichnet; dieser zählt bei der Datenerfassung im 102,4 kHz-Takt nacheinander alle Memoryadressen durch, wobei der zugehörige Ordinatenwert, d.h. der (D/A-gewandelte) Inhalt der jeweils aufgerufenen Memoryadresse, gleich mit zur Verfügung steht.

Die im Memory akkumulierten Meßdaten können in 6 Stufen unter-

* Die Startadresse dieses Unterprogramms ist in den Speicherzellen \$3FE (höherwertiges byte) und \$3FF (niederwertiges byte) installiert (s. hierzu Anhang 6).- Mit "\$" werden Zahlen im Hexadezimal-Code eingeleitet.

schiedlich hoher Auflösung auf den Bildschirm gebracht werden. Diese verschiedenen 'Display Scaling'-Stufen werden über das Rechnerterminal durch jeweils ein 3 bit-Wort aufgerufen, wobei in jeder Stufe (über eine Reihe von Ausgabemultiplexer; MUX in Abb. 3,2) eine andere Sequenz von 8 aufeinanderfolgenden bits aus dem 28 bit-Inhalt der Memoryadressen herausgegriffen und nach D/A-Wandlung (8 bit Model UP8BC; Fa. Datel) für die Ordinatenablenkung verwendet wird. Die 8 bit-Sequenzen benachbarter 'Display Scaling'-Stufen unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer Wertigkeit um jeweils 4 bit, die entsprechenden Ordinatenauflösungen somit um den Faktor 16.

In der Praxis stellt sich der Vorgang der Meßwerterfassung auf dem Signal-Monitor dann wie folgt dar:

Der Meßvorgang beginnt in der tiefsten 'Display Scaling'-Stufe, in der die 8 wertniedrigsten bits jeder Adresse aufgezeichnet werden, also mit höchstmöglicher Auflösung. Das sich aus den insgesamt 2048 Meßpunkten zusammensetzende Signal wächst auf dem Bildschirm demzufolge schnell an. Sobald aber mit fortschreitender Anzahl von 'scans' die bei der Addition neu hinzukommender Meßdaten im Memory anfallenden Überträge an höherwertige bits außerhalb des in dieser 'Display Scaling'-Stufe erfaßten 8 bit-Ausschnitts weitergegeben werden, verläßt ein immer größer werdender Anteil des scheinbar kontinuierlich wachsenden Signals den Bildschirmbereich am oberen Rand und erscheint scheinbar "zurückgefaltet" vom unteren Rand her wieder. Dies hat zur Folge, daß die Signaldarstellung immer unübersichtlicher wird. Durch "Umschalten" auf die jeweils nächsthöhere 'Display Scaling'-Stufe fällt das aufgezeichnete Signal auf 1/16 seiner ursprünglichen Größe zurück, wird dadurch aber wieder - natürlich auf Kosten der Auflösung - zusammenhängend dargestellt. In analoger Weise wird auch in den höheren 'Display Scaling'-Stufen verfahren.

d) Fehlerquellen

Das bisher (sowie in Anhang 1) dargelegte Konzept der Meßwerterfassung birgt zwei Fehlerquellen in sich, die besondere Vorkehrungen erforderlich machten. Es handelt sich dabei um netzspannungsbedingte

Schwankungen der magnetischen Feldstärke, die verschiedene Ursachen haben können: Die Netzspannung ist bekanntlich sowohl Frequenzschwankungen (von maximal $\pm 2\%$) als auch Amplitudenschwankungen (im Prozentbereich) unterworfen, was im vorliegenden Fall bedeutet, daß auch das Magnetisierungssignal dM/dt von Netzperiode zu Netzperiode variieren kann.

Die Amplitudenschwankungen der Netzspannung, deren Kenntnis vor allem auch im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Daten aus verschiedenen Meßvorgängen wichtig ist, können bei der Auswertung der Meßdaten rechnerisch berücksichtigt werden, wenn die über die Dauer des jeweiligen Meßvorgangs gemittelte Netzspannungsamplitude festgehalten wird.

Eigens für diesen Zweck wurde deshalb das Meßwerterfassungssystem mit einem zweiten unabhängig arbeitenden Signal-Eingang ausgerüstet (s. Abb. 3.2), der ausschließlich mit dem an R abfallenden, dem Erregerstrom proportionalen Spannungssignal (vgl. hierzu auch Kap. 2.1) gespeist wird. Als Maß für den jeweiligen Momentanwert der Netzspannung werden aus diesem sinusförmigen Signal nach dem oben (und in Anhang 1) beschriebenen 'signal-sampling'-Verfahren pro Netzperiode (= 'scan') jeweils die Spitzenwerte von positiver und negativer Halbwelle entnommen und aufakkumuliert. Für letzteres stehen zwei spezielle Memoryadressen (\$3FF und \$7FF) zur Verfügung, die exakt zu den entsprechenden Zeitpunkten vom ADDRESS COUNTER aufgerufen werden. Beim Datentransfer (s. Kap. 3.5) wird dann der Inhalt dieser Adressen zusammen mit den Magnetisierungsmeßdaten in den Rechner übertragen und steht als Korrekturgröße zur Verfügung.

Was die Frequenzschwankungen der Netzspannung betrifft, so führen diese zum einen wegen der durch sie bedingten unterschiedlichen Geschwindigkeiten beim Ummagnetisieren der Probe wiederum zu (vergleichsweise geringen) Amplitudenschwankungen des Meßsignals, die wie oben berücksichtigt werden; zusätzlich können sie aber auch Signalverzerrungen zur Folge haben, zu deren Vermeidung spezielle Maßnahmen zur synchronen Nachführung der Taktfrequenz des Meßwerterfassungssystems notwendig wurden. Diese werden im nächsten Abschnitt dargelegt.

3.3 Automatische Frequenznachführung

a) Problemstellung

Das Signal-Averaging Konzept verlangt, daß der Vorgang der Signalerfassung synchron zur Signalerzeugung in der Spulenordnung erfolgt. Bei konstanter Netzfrequenz wäre dies allein mit Hilfe des in Kap. 3.1 erwähnten Triggerimpulses zu erreichen, der synchron zum Nutzsignal erzeugt wird und die Erfassungszyklen ('scans') jeweils startet.

Da die Netzfrequenz jedoch bis zu $\pm 2\%$ um ihren Nennwert 50 Hz schwankt, kann der Signaldurchlauf im vorliegenden Fall bis zu 4 Taktintervalle kürzer bzw. länger als der quartzgesteuerte Erfassungszyklus sein, der stets 2048 Takte mit konstanter Länge (ca. 10 μ s) umfaßt und exakt 20 ms dauert. Dieses unerwünschte netzsynchrone "Atmen" würde letztlich zu einem Verschmieren des registrierten Signals führen.

Da auf die Netzfrequenz kein Einfluß genommen werden kann, ergab sich die Notwendigkeit, die Taktfrequenz der schwankenden Netzfrequenz nachzuführen, d.h. das bis dahin starre Raster der ΔT -Intervalle zum Abtasten des Meßsignals synchron mit der Signalfrequenz "mitatmen" zu lassen. Dabei mußte aber sichergestellt sein, daß nach wie vor jeder 'scan' unabhängig vom Momentanwert der Netzfrequenz insgesamt 2048 Takte gleicher Länge umfassen, das Signal also stets in eine entsprechende Anzahl zeitlich äquidistanter Meßwerte ('samples') aufgelöst würde. Das Anpassen der Taktfrequenz durfte deshalb nur jeweils unmittelbar vor Beginn eines neuen 'scans' erfolgen.

Da aufgrund von Testmessungen die Verwendung eines PLL (Phase Locked Loop) im vorliegenden Fall ausschied, wurde stattdessen die Möglichkeit verfolgt, die Eigenfrequenz des Quarzoszillators selbst zu beeinflussen*, wie dies in Abschnitt b) gezeigt wird. Mit Hilfe der speziell für das vorliegende System entwickelten Oszillatorschaltung (s. Abschnitt c) wurde es schließlich möglich, die Resonanzfrequenz des im Oszillator verwendeten Schwingquarzes sogar über die durch die

* Mündlicher Hinweis der Fa. Quarzkeramik, Stockdorf.

Netzfrequenzschwankungen vorgegebenen $\pm 2\%$ hinaus zu "ziehen". Zur netzsynchronen Nachführung der von der Oszillatorfrequenz abgeleiteten Taktfrequenz dient ein digitaler Regelkreis (s. Abschnitt d).

b) "Ziehen" der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes

Ein Schwingquarz läßt sich in der Umgebung einer Resonanzstelle mit großer Genauigkeit durch einen elektrischen Schwingkreis gemäß Abb. 3.3 darstellen /63/. Der Scheinwiderstand Z_Q der Ersatzschaltung aus L, R, C und C_1 ist:

$$Z_Q = \frac{\frac{1}{i\omega C_1} \left(R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C} \right)}{R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{i\omega C_1}}$$

Der Schwingquarz kann in Serien- oder Parallelresonanz betrieben werden. Bei Vernachlässigung des die Dämpfung charakterisierenden Verlustwiderstands R erhält man aus dem Scheinwiderstand der Ersatzschaltung folgende ideale Serien- bzw. Parallelresonanzfrequenz:

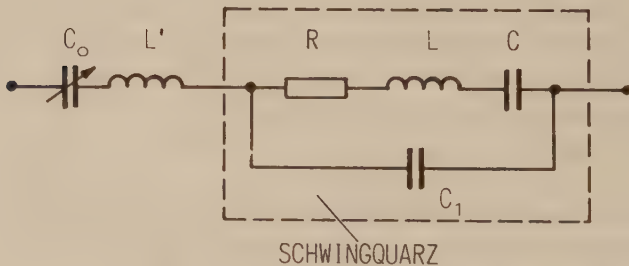


Abb. 3.3. Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes (hier zusätzlich mit Reiheninduktivität und -kapazität zur Frequenzverstimmung).

$$(3.2) \quad \begin{aligned} Z_Q = 0: f_s^2 &= 1/(4\pi^2 LC) && \text{(Serienresonanz);} \\ Z_Q \rightarrow \infty: f_p^2 &= (1+C/C_1)/(4\pi^2 LC) && \text{(Parallelresonanz).} \end{aligned}$$

Der relative Frequenzabstand zwischen f_s und f_p beträgt somit:

$$(3.3) \quad (f_p - f_s)/f_s \approx C/2C_1$$

Da die Parallelresonanzfrequenz von der nur unzureichend definierten Kapazität C_1 zwischen den Elektroden des Quarzes abhängt, ist es günstiger die Anordnung in Serienresonanz zu betreiben (die Parallelresonanzstelle begrenzt den "Ziehbereich" des Schwingquarzes).

Zu den bevorzugten Eigenschaften der Schwingquarze gehört ihre enorme Frequenzstabilität. Durch Reihenschaltung einer Lastkapazität C_o zu einem Schwingquarz (s. Abb. 3.3) läßt sich jedoch eine Verschiebung ("Ziehen") der ansonsten hochgradig konstanten Serienresonanzfrequenz erreichen. Dies verdeutlicht Abb. 3.4: Schaltet man zu dem Schwingquarz die Kapazität C_o in Reihe, so verschiebt sich die Resonanzfrequenz f_s auf die höhergelegene Frequenz f_{sC_o} . (Die Reihenschaltung einer Induktivität L_o würde zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz auf den niedrigeren Wert f_{sL_o} führen.)

Den Zusammenhang zwischen Ziehkapazität C_o und damit erreichbarer Resonanzfrequenzverschiebung gewinnt man aus dem Scheinwiderstand Z_{QC_o} der in Abb. 3.3 gezeigten Anordnung (zunächst noch ohne L'):

$$(3.4) \quad Z_{QC_o} = Z_Q + 1/(i\omega C_o)$$

Führt man die Verstimmung $v = \omega^2 LC - 1$ als Maß für den relativen Frequenzabstand zwischen tatsächlicher Arbeitsfrequenz und idealer Serienresonanzfrequenz f_s ein, so gilt bei Vernachlässigung von Verlusten:

$$Z_{QC_o} = \frac{1}{i\omega C_1} \frac{(\omega^2 LC - 1)}{(\omega^2 LC - 1 - C/C_1)} + \frac{1}{i\omega C_o} = \frac{1}{i\omega C_1} \frac{v}{(v - C/C_1)} + \frac{1}{i\omega C_o}$$

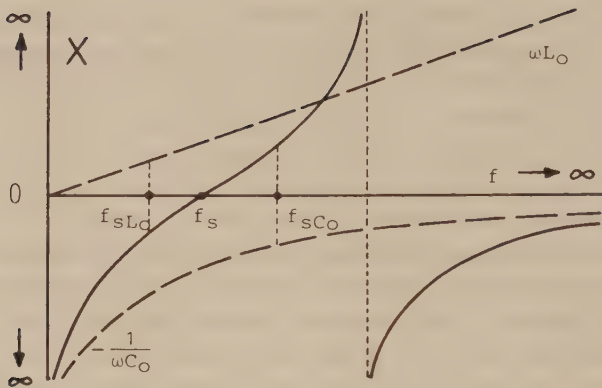


Abb. 3.4. Schematischer Verlauf des Blindwiderstands X in Abhängigkeit von der Frequenz f für einen Schwingquarz (durchgezogene Kurve) bzw. eine Induktivität L_0 und eine Kapazität C_0 (durchbrochene Kurven). f_s , f_{sC_0} , f_{sL_0} - Serienresonanzfrequenzen von Schwingkreis sowie von Schwingkreis mit Serienkapazität bzw. -induktivität; f_p - Parallelresonanzfrequenz (Erläuterungen s. Text).

Die Gleichung für die Resonanzstelle lautet somit:

$$vC_0 + C_1(v - C/C_1) = 0, \text{ d.h. } v = C/(C_0 + C_1)$$

Um also den kleinen Frequenzbereich von $v=C/C_1$ (i.a. gilt $C \ll C_1$) bis $v=0$ zu überstreichen, muß die Kapazität C_0 von 0 bis ∞ variiert werden. In der Praxis sind deshalb mit einer variablen Kapazität C_0 nur relative Frequenzänderungen bis etwa 5×10^{-4} möglich (was für den vorliegenden Fall nicht ausreicht). Wird dieser Wert überschritten führt der starke Widerstandsanstieg in Richtung der Parallelresonanzfrequenz f_p (s. Abb. 3.4) zu einem Abreißen der Schwingung oder es treten unerwünschte Schwingungsformen auf.

Um den Verstimmungsbereich zu erweitern, muß der Abstand zwischen Serienresonanzstelle und der sich ungünstig auswirkenden Parallelresonanzstelle vergrößert werden. Dies ist nach Gl. (3.3) durch "Neutralisieren" von C_1 möglich und geschieht im vorliegenden Fall mittels einer zusätzlichen Reiheninduktivität L' .

Aufbauend auf der in Abb. 3.3 wiedergegebenen Grundkonfiguration wurde für das Meßwerterfassungssystem die in den nächsten beiden Abschnitten beschriebene Kombination aus Oszillatorschaltung und digitalem Regelkreis entwickelt. Ein Blockschaltbild der Anordnung zeigt Abb. A.2, Anhang 1b.

c) Oszillatorschaltung mit außergewöhnlich großem "Ziehbereich"

Die im linken oberen Teil der Abb. A.2, Anhang 1b, wiedergegebene Oszillatorschaltung läßt Frequenzverstimmungen von $\pm 3\%$ zu. Das Herz dieser Oszillatorschaltung ist ein Dickenschwingungsquarz mit "AT-Schnitt", der in der 3. Harmonischen der Grundschwingungsfrequenz angeregt wird. Der verwendete Schwingquarz wurde speziell für die vorliegende Anwendung nach folgenden technischen Daten gefertigt*: $R = 3 \Omega$; $L = 0,00096 \text{ H}$; $C = 0,0386 \text{ pF}$; $C_1 = 4 \text{ pF}$. Schwingquarze mit AT-Schnitt zeigen von sich aus bereits gute Zieheigenschaften und eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz; sie sind allerdings auf den Frequenzbereich zwischen 15 und 150 MHz beschränkt.

Die Nennfrequenz des Oszillators wurde deshalb auf 26,2144 MHz festgelegt, so daß durch einfache Frequenzteilung (Faktor 256) die vorgegebene Taktfrequenz des Meßwerterfassungssystems von 102,4 kHz erhalten wird (vgl. Abb. A.2, Anhang 1b). Folglich mußte die Eigenfrequenz des Schwingquarzes um etwa die Hälfte der Bandbreite des "Ziehbereichs" unterhalb dieser Nennfrequenz angesetzt werden, da eine Reihenkapazität C_0 - wie in Abschnitt b dargelegt - nur Frequenzverstimmungen in Richtung höherer Werte zuläßt.

Zur Frequenzverstimmung wird eine Kapazitätsdiode benutzt, deren Sperrschichtkapazität C_0 innerhalb eines typbedingten Variationsbereichs von der jeweils anliegenden Spannung abhängt.

Die zur Erweiterung des Ziehbereichs in Reihe geschaltete Induktivität L' (vgl. Abb. 3.3) beträgt $13,8 \mu\text{H}$ (bei der Berechnung von L' müssen neben C_1 auch die Kapazitäten C_T , C_2 und C_3 (s. Abb. A.2,

* von der Fa. Quarzkeramik, Stockdorf.

Anhang 1b berücksichtigt werden); sie wurde aus einem Spulenkörper mit Ferrit-Schalenkern der Fa. Siemens gefertigt.

Die Grenzen des Variationsbereichs für C_0 wurden nach Maßgabe des gewünschten Ziehbereichs und unter Berücksichtigung der Werte der anderen Schaltelemente berechnet. Die Bestimmungsgleichung für C_0 liefert wiederum der Scheinwiderstand $Z_{QC0L'}$ der Gesamtanordnung nach Abb. 3.3:

$$Z_{QC0L'} = \frac{1}{\frac{1}{R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C}} + i\omega C_1} + i\omega L' + \frac{1}{i\omega C_0}$$

bzw. dessen Absolutbetrag, der ein Maß für die Schwingfähigkeit des Systems ist. Die Berechnung von C_0 wurde letztlich mit Hilfe eines Computer-Programms durchgeführt, das unter anderem erlaubt, die Funktion 3. Grades in ω für beliebige Werte von C_0 im jeweils interessierenden Frequenzbereich graphisch darzustellen.

Bei der Konzeption der Oszillatorschaltung mußte beachtet werden, daß ein Oszillator bei mehr als einer Frequenz in gleichem Maße schwingfähig sein kann. Ein "Umspringen" der Frequenz kann bereits durch eine geringe Schwankung einer Betriebsspannung hervorgerufen werden. Das Umspringen wird umso wahrscheinlicher, je mehr frequenzbestimmende Elemente in der Oszillatorschaltung vorhanden sind, d.h. je höher die Potenz von ω in der Frequenzgleichung ist. Ein weiteres wichtiges Kriterium war die Anschwingbedingung: erst wenn diese erfüllt ist, kommt es beim Einschalten der Betriebsspannung zu einer Schwingungsanfachung. Auf diese beiden Punkte kann jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

d) Digitaler Regelkreis zur Frequenznachführung

Die im vorigen Abschnitt angesprochene Oszillatorschaltung bildet - wie das Blockschaltbild in Abb. A.2, Anhang 1b, zeigt - den Rückkopplungszweig eines Regelkreises, der die angestrebte Frequenznachführung ermöglicht. Durch diesen Teil der Meßelektronik wird auch die Organisation der Meßdaten im Speicher, d.h. ihre eindeutige Zuordnung

zu dem gemessenen Magnetisierungssignal dM/dt , festgelegt. Hieraus ergibt sich dann der Zusammenhang mit der magnetischen Feldstärke H , der die Berechnung der ferromagnetischen Hystereseschleife aus den dM/dt -Daten ermöglicht. Dies wird in Kap. 3.6 behandelt.

Das Prinzip dieses Regelkreises besteht darin, die momentane Netzfrequenz (im ZERO CROSSING DETECTOR) zu messen und damit den Sollwert für die die Meßwerterfassung steuernde Taktfrequenz vorzugeben; dieser wird (im ERROR DETECTOR) mit dem Istwert, d.h. mit der von der Oszillatorfrequenz abgeleiteten momentanen Taktfrequenz, verglichen. Die Differenz aus beiden (Regelabweichung) wird als Vorspannung für die Kapazitätsdiode in die Oszillatorschaltung eingespeist, wodurch die Oszillatorfrequenz in die erforderliche Richtung "gezogen" wird. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise dieses Regelkreises ist in Anhang 1b enthalten.

Die Zuverlässigkeit der Frequenznachführung wurde unter realen Bedingungen über das Meßwerterfassungssystem selbst geprüft: als Testsignal diente ein netzgetriggerter Nadelimpuls, der mehrmals in Abständen von einigen Stunden erfaßt wurde; die Lage des registrierten Impulses im Memory, vor allem seine Spitze, war trotz der sich während der Signalerfassung und auch in den Zeitspannen zwischen den Testmessungen ereignenden Netzfrequenzschwankungen jedesmal die gleiche.

3.4 Praktische Ausführung der Hardware

Die gesamte Meßelektronik, die wie erwähnt eine eigene Entwicklung darstellt, wurde in einem 19" Einschubgehäuse untergebracht. Der analoge und der digitale Teil sind jeweils auf einer doppelseitig kaschierten herausklappbaren Platine in 'Wire Wrap'-Technik aufgebaut, wobei die Komplexität der Schaltungen die Verwendung beider "Ebenen" zur Signalführung notwendig machte. Für den digitalen Bereich der Meßelektronik wurden überwiegend integrierte Digitalschaltungselemente der LOCMOS-Reihe (Fa. Valvo: HEF) verwendet, um die Leistungsaufnahme des Systems in Grenzen zu halten.

Zur Herstellung der gedruckten Schaltungen mußten zunächst mit Hilfe einer Ritztechnik Vorlagen auf Folie angefertigt und diese anschließend auf photographischem Wege auf Leiterplatten reproduziert

werden. Der programmierbare Verstärker und der Oszillator sind jeweils auf einer eigenen gedruckten Schaltung aufgebaut und in einem Metallgehäuse vor magnetischen Einstreuungen geschützt untergebracht.

Eine Reihe von Optokopplern in den Signalwegen zwischen Analog- und Digitalteil des Systems sorgt für eine vollständige galvanische Trennung, die zum Schutz vor Überspannungen aus dem experimentseitigen Bereich auch im Hinblick auf den Rechner erforderlich war. Deshalb wurde das System auch mit zwei unabhängigen Stromversorgungen ausgestattet. Mit einer speziell angefertigten Steckverbindung kann der analoge Eingangsteil vom digitalen Rest des Systems elektrisch abgekoppelt und sämtliche Funktionen der digitalen Seite getestet werden.

3.5 Dialog mit dem Rechner und Datenübertragung

Die hardwaremäßige Verbindung für den Dialog zwischen Meßwerterfassungssystem und Rechner wird mit einer einfachen 32 bit-Parallelschnittstelle (I/O-Interface) hergestellt. Einzelheiten über Organisation und Programmierung dieser Schnittstelle sind in Anhang 2a zusammengefaßt. Für die vom Rechner aus zu steuernden Funktionen wurde ein Satz von Steuerbefehlen implementiert, der in Anhang 2b wiedergegeben ist. Sie dienen in erster Linie zur Vorbereitung des Meßvorgangs (vgl. Kap. 3.2) sowie zur Übertragung der akkumulierten Daten vom Memory des Meßwerterfassungssystems in den Rechner.

Der Datentransfer wird eingeleitet, wenn die in den SCAN COUNTER geladene Anzahl von 'scans' abgearbeitet ist. Die im Memory des Meßwerterfassungssystems akkumulierten Daten werden über den 8 bit breiten Datenbus des I/O-Interfaces in den Rechner übertragen. Bei der Zerlegung des 2 kbit x 28 bit großen Datenfeldes in 8 bit-Gruppen (Unteradressen) für den Transfer in den Rechner muß gewährleistet sein, daß die eindeutige Zuordnung dieser 8 bit-Gruppen untereinander und zu der jeweiligen Memoryadresse erhalten bleibt, da nur so eine Auswertung der Daten möglich ist. Das hier angewandte Verfahren eines besonders schnellen Datentransfers wird in Anhang 2c beschrieben.

3.6 Das Softwarepaket

Für Durchführung und Auswertung der vorgesehenen Messungen mußte ein umfangreiches Programmpaket erstellt werden, das auszugsweise im Anhang behandelt wird.

Das Meßprogramm zum Betrieb des Meßwerterfassungssystems wurde überwiegend in Maschinsprache geschrieben, was den Dialog mit dem Rechner enorm beschleunigt. Die assemblierten Maschinenroutinen werden innerhalb eines BASIC-Programms aufgerufen. Eine Beschreibung der wichtigsten Elemente sowie Auszüge aus dem Meßprogramm mit Flußdiagrammen zur Erläuterung des Programmablaufs sind in Anhang 3-6 enthalten.

Was das Auswerte-Programmpaket betrifft, so kann ebenfalls weitgehend auf Anhang 3 verwiesen werden.

Zum Verständnis der weiteren Auswertung der Meßsignale im Hinblick auf die Bestimmung der Kenngrößen der ferromagnetischen Hystereseschleife $M(H)$ ist es jedoch notwendig, das Verfahren zur Berechnung der Hysteresese aus den dM/dt -Daten im folgenden ausführlicher darzulegen. Hierbei ist die in Kap. 3.1 beschriebene eindeutige Zuordnung zwischen den einzelnen dM/dt -Werten des gespeicherten Meßsignals und den Memoryadressen 0-2048 (im Meßwerterfassungssystem), die auch bei der Datenübertragung in den Rechner erhalten bleibt, von entscheidender Bedeutung.

Um dies deutlich zu machen, soll anhand des Überblicks über die Signalverarbeitung in Abb. 3.5 noch einmal kurz zu dem Vorgang der Meßwerterfassung zurückgeblendet werden. Ohne an dieser Stelle auf Einzelheiten einzugehen (diese sind in Anhang 1b ausführlich behandelt), ist zunächst festzuhalten, daß mit dem digitalen Regelkreis zur Frequenznachführung (vgl. Kap. 3.3 d) eine Phasenverschiebung von exakt $-\pi/2$ zwischen Meßsignal und Meßwerterfassung herbeigeführt wird.

Damit wird erreicht, daß der Erfassungszyklus ('scan') nicht beim Nulldurchgang des Erregerstromes (= Ort des steilsten Anstiegs der Magnetisierungskurve), sondern im Maximum (= Umkehrpunkt der Magnetisierungskurve) beginnt, wie dies in Abb. 3.5 a skizziert ist.

Die beiden den Hystereseseiten entsprechenden Hälften (positive

und negative) des dM/dt -Signals liegen somit in den Adressen 0-1023 bzw. 1024-2047 vor (s. Abb. 3.5 b).

Da jeder Adresse J mit Hilfe der Beziehung

$$(3.5) \quad H_J = H_{\max} \cos(J \cdot \pi / 1024)$$

eindeutig ein bestimmter Feldstärkewert H_J zugeordnet werden kann, geben die Memoryadressen unmittelbar den Phasenwinkel ωt des Magnetfeldes und damit letztlich den Zusammenhang zwischen Magnetisierung M und Feldstärke H wieder, die jetzt als $H \sim \cos(\omega t)$ zu schreiben ist. Das gespeicherte Magnetisierungssignal liegt dementsprechend in der Form $dM/dt(\omega t)$ vor (s. Abb. 3.5 b).

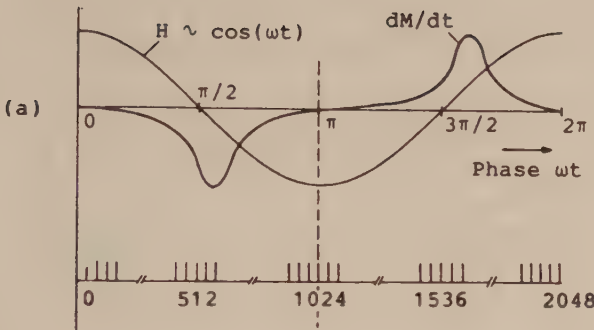
Folgende Tabelle zeigt den in Abb. 3.5 veranschaulichten Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke H und bestimmten Memoryadressen, die für die Berechnung von Remanenz und Magnetisierung bei der Maximalfeldstärke $H_{\max}$ wichtig werden:

<u>Feldzustand</u>	<u>Phasenwinkel</u>	<u>Memory-Adresse</u>
$H_{\max}$	0 bzw. 2π	0 bzw. 2048
$H = 0$	$\pi/2$	512
$(-)H_{\max}$	π	1024
$H = 0$	$3\pi/2$	1536

Berechnung und Auswertung der Hystereseschleife:

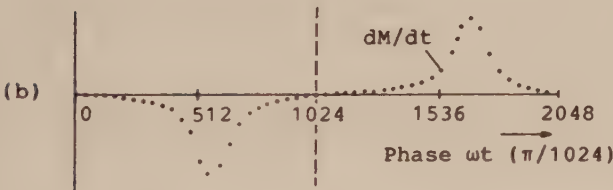
Mit Hilfe eines numerischen Integrationsverfahrens (z.B. der Sehntrapezregel) wird nun aus den Meßdaten dM/dt nach Übertragung in den Rechner die Hysteresekurve in der Form $M(\omega t)$ (s. Abb. 3.5 c) berechnet. Die Anzahl der Stützstellen für die Berechnung der gesamten Hysterese ist gleich der Anzahl der Meßwerte zu setzen, beträgt also 2048. Die Meßwerte werden entsprechend den Memoryadressen, aus denen sie stammen, von 0-2048 durchnummeriert.

Da die Meßwerte 0-1023 bzw. 1024-2047 jeweils einem Hystereseast zuzuordnen sind, entspricht die Integration aller 2×1024 Meßwerte einem Hin- und Rücklauf auf der Hystereseschleife und muß somit 0 ergeben. Die Integration bis zum Meßwert (aus der Adresse) 1023 lie-



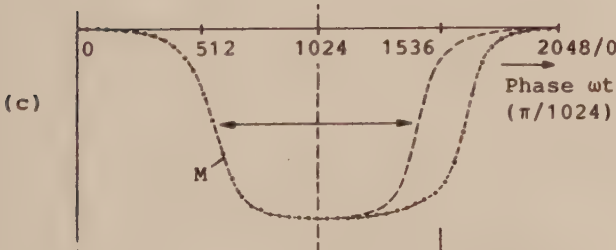
Analoges Proben-signal dM/dt von den Induktionsspulen S_1 und S_2 sowie magnetische Feldstärke H in korrekter Phasenbeziehung. (ωt - Phasenwinkel)

Abtasten des Meßsignals mit 2048 Taktintervallen pro Erfassungszyklus.

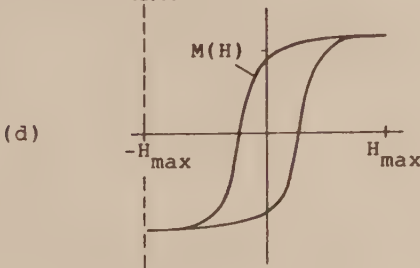


Meßsignal dM/dt , aufgelöst in 2048 diskrete, zeitlich äquidistante Meßpunkte.

Abszisse: Memoryadressen J von 0 bis 2048 als Maß für den Phasenwinkel ωt ($=J \cdot \pi/1024$) der magnetischen Feldstärke H .



Magnetisierungskurve $M(\omega t)$, gewonnen durch numerische Integration der dM/dt -Daten.



Hystereseschleife $M(H)$, gewonnen aus der $M(\omega t)$ -Kurve mit Hilfe der Beziehung (3.5): $H = H_{\max} \cos(J \cdot \pi/1024)$.

Abb. 3.5. Schematischer Überblick über die Signalverarbeitung im Meßwerterfassungssystem.

fert den doppelten Wert der Magnetisierung bei der Maximalfeldstärke $H_{\max}$. Wird die Integration fortgesetzt, so nimmt der Wert der Magnetisierung als Folge des Vorzeichenwechsels des gespeicherten dM/dt -Signals beim Meßpunkt 1024 wieder ab. Unter Berücksichtigung der Beziehung (3.5) kann so durch Integration bis zum J .ten Meßwert zu jedem Feldstärkewert H_j die zugehörige Magnetisierung berechnet werden.

Die remanente Magnetisierung M_r erhält man beispielsweise, wenn bis zum Meßwert (aus der Adresse) 512 - Feldstärke $H = 0$ entsprechend - integriert wird (wobei nur noch die Lage des Nullpunkts der Magnetisierungskoordinate berücksichtigt werden muß). Für die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_s ist ganz analog als Integrationsgrenze die der Sättigungsfeldstärke entsprechende Memoryadresse einzugeben.

Die Koerzitivkraft H_c kann schließlich berechnet werden, in dem definitionsgemäß diejenige magnetische Feldstärke ermittelt wird, bei der die Magnetisierung das Vorzeichen wechselt.

Mit Hilfe der Beziehung (3.5) gelangt man schließlich auch von der Magnetisierungskurve $M(wt)$ zu der üblichen $M(H)$ -Darstellung der Hystereseschleife (s. Abb. 3.5 d).

II. Magnetische Untersuchungen an den Systemen Ni-H, Ni-Cu-H, Ni-Cr-H

4. Probenmaterial; Vorbehandlung; Wasserstoffbeladung

Die Experimente wurden an reinem Nickel sowie an repräsentativen Vertretern der Legierungsreihen Ni-Cu und Ni-Cr durchgeführt.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verwendeten Materialien:

<u>Material</u>	<u>Geom.</u>	<u>Herst.</u>	<u>Reinh.</u>	<u>Verunreinigungen</u> *
1 Ni	Folie	VAC Hanau	99.98%	<<0.01% Fe; 0.001% Cu; 0.002% Al; 0.1% C;

2 NiCu10	Draht	Heraeus	99.9%	Mn, Si, Fe < 0.1%; Al, Ag, In < 0.01%
3 NiCu23,6	Folie			
4 NiCu28,5	-	aus den Elementen (hochrein) hergestellt**		
5 NiCu37	Folie	Siemens	99.995%	Spuren Fe, Ag, Si, Mg
6 NiCu40	Folie	Siemens	99.99%	Fe, Ag, Si, Mg < 0.01%

7 NiCr2	Draht	Heraeus	99.9%	
8 NiCr4	Draht	Heraeus	99.9%	
9 NiCr7	Draht	Heraeus	99.9%	

Als Meßproben dienten kaltgewalzte polykristalline Folien mit Dicken zwischen 5 und 18 μm . Sofern die Ausgangsmaterialien nicht bereits als Folien, sondern in Form gezogener Drähte zur Verfügung standen, wurden diese zunächst eingeschmolzen und die erstarrten Schmelzpillen in mehreren Stufen zu Folienblättern der gewünschten Dicke ausgewalzt**. Die Legierung 4 wurde aus den in elementarer Form

* laut Herstellerangaben.

**Die Probenpräparation erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Kristall-Labor der Sektion Physik in Garching unter Herrn Dr. H. J. Maier.

eingewogenen Komponenten hoher Reinheit mit Hilfe des Elektronenschmelzverfahrens (ESV6 Elektronenstrahlkanone) im wassergekühlten Tigel hergestellt und wie oben angegeben weiterbearbeitet.

Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Nickellegierungen, d.h. der jeweilige Cu- bzw. Cr-Gehalt, wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt*. Bei diesem Verfahren, das sich durch hohe Nachweisempfindlichkeit und Analysegenauigkeit auszeichnet, wird die Schwächung gemessen, die das Licht einer von dem nachzuweisenden Element absorbierbaren Linie beim Durchgang durch ein Gasgemisch erfährt, das die betreffende Atomsorte enthält. Die Analysesubstanz gelangt dabei durch Kathodenzerstäubung in den Gasraum.

Für die Wasserstoffbeladung wurden die Folien auf das Format $30 \times 3 \text{ mm}^2$ zugeschnitten und in einer Soxhlet-Apparatur gereinigt. Anschließend wurde ein Teil der Proben 3 h bei 550°C getempert. Die Untersuchungen wurden jeweils an getempertem wie an ungetempertem Folienmaterial durchgeführt.

Wasserstoffbeladung

Die Beladung der Proben mit Wasserstoff wurde sowohl auf elektrochemischem Wege, als auch durch Anwendung hoher Drücke in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre vorgenommen.

Die elektrolytische Wasserstoffbeladung erfolgte bei Raumtemperatur nach einem bekannten Verfahren /4/ in einem Bad aus $1\text{n-H}_2\text{SO}_4$ mit einem Zusatz von 0,2 g/l Thioharnstoff als Promotor und bei einer Stromdichte von einheitlich 20 mA/cm^2 . Die Beladungszeiten variierten je nach Probenmaterial zwischen 2 h (bei NiCu40) und 20 h (bei Ni). Durch Messung der Magnetisierungsabnahme während der fortschreitenden interstitiellen Einlagerung von Wasserstoff in das Metallgitter konnte der Beladungsvorgang "life" mit Hilfe einer bereits früher speziell für magnetische 'in situ'-Messungen entwickelten Apparatur /61/ verfolgt und somit ein bestimmter Beladungszustand angesteuert bzw. die Vollständigkeit der Wasserstoffbeladung überprüft werden. Die belade-

* Die AAS-Analyse wurde von Herrn Dr. Ch. Raub im Institut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, durchgeführt.

nen Proben wurden schließlich in flüssigem Stickstoff eingefroren und bis zur Überführung in die Meßapparatur bei ca. -200°C gelagert.

Die Beladung der Proben im Wasserstoffgas-Hochdruck erfolgte bei Drücken von mehr als $1,1\text{ GPa}^*$. Die Wasserstoffbeladung aus der Gasphase gewährleistet einen homogenen und vollständigen Wasserstoffeinbau und besitzt gegenüber der elektrochemischen Alternative den Vorteil "sauberer" Verhältnisse hinsichtlich der Probenoberfläche, da in diesem Fall der oben erwähnte Promotor bei allen hier diskutierten Legierungssystemen entbehrlich ist. Bei den verwendeten Ni-Cr-Proben kann außerdem nur auf diesem Wege eine vollständige Beladung erzielt werden.

Bei Atmosphärendruck sind die hier untersuchten Me-H-Systeme bei Temperaturen oberhalb von etwa 240 K instabil, d.h. sie zersetzen sich in das Wirtsmetall und Wasserstoff, der nach Rekombination desorbiert. Die Wasserstoffdesorption wurde je nach Erfordernis in mehreren Stufen bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die betreffenden Proben für die Messungen in den aufeinanderfolgenden Desorptionsstufen jeweils eingefroren und nach der magnetischen Messung der Desorptionsvorgang durch Aufwärmen der Probe wieder fortgesetzt wurde.

Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts der Proben erfolgte auf massenspektroskopischem Wege durch Messung der desorbierten Wasserstoffmenge in Verbindung mit Feinwägung der Proben*.

* Die Hochdruck-Beladungen wurden von Herrn Dr. S. M. Filipek, die massenspektroskopischen Analysen von Frl. D. Gaz in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. B. Baranowski, Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften in Warschau, Polen, durchgeführt.

5. Leistungsfähigkeit von Meßmethode und Meßsystem bei magnetischen Messungen an Me-H-Systemen

Die nachfolgenden Meßbeispiele sollen die Leistungsfähigkeit der neuentwickelten Apparatur (s. Kap. 2 und 3), speziell im Hinblick auf die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der hier interessierenden Me-H-Systeme, zeigen.

Anhand der Bildfolgen in Abb. 5.1 soll zunächst das mit dieser Apparatur erreichbare Auflösungsvermögen zur Auswertung intensitätsschwacher Meßsignale sowie die Wirksamkeit des in Kap. 3.1 dargelegten 'Signal Averaging'-Verfahrens demonstriert werden.

Die beiden Computerplot-Serien zeigen ein sehr schwaches, zunächst durch Signalrauschen überdecktes Magnetisierungssignal dM/dt (links) sowie die entsprechende durch numerische Integration daraus gewonnene Hystereseschleife $M(H)$ (rechts), die von einer 4 μm dicken Ni-Folie (Format 2 x 30 mm^2) in einem frühen Desorptionsstadium - nach der totalen Aufhebung des Ferromagnetismus durch Wasserstoffbeladung - erhalten wurden: die Sättigungsmagnetisierung in diesem gezeigten Desorptionsstadium lag noch unter 1% des ursprünglichen Wertes der wasserstofffreien Probe und entsprach einem magnetisch wirksamen Querschnitt von etwa 10^{-4} mm^2 .

Wie Abb. 5.1a, links, zeigt, ist das in der "Punktwolke" verborgene, die Probe in diesem Zustand repräsentierende Magnetisierungssignal praktisch noch nicht im Signalrauschen zu erkennen, obwohl hier das im Memory des Meßwerterfassungssystems gespeicherte dM/dt -Signal nach insgesamt 8 Signaldurchläufen ('scans') wiedergegeben, das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) also bereits um den Faktor $\sqrt{8}$ verbessert ist. Dennoch liefert die numerische Integration aus dieser Punktwolke eine bereits erkennbare Hystereseschleife (im Bild rechts).

Auch derart schwache Probensignale sind mit der vorliegenden Apparatur auswertbar, wie dies die weitere Bildfolge, b-d, verdeutlicht, worin sich die Effektivität von 'Signal-Averaging' ausdrückt: bei völlig unverändert verbleibendem, bei 77 K eingefrorenem Probenzustand wurden die gezeigten Magnetisierungssignale aus 128 (b), 1024 (c), 32768 (d) Signaldurchläufen gewonnen, d.h. allein die Erhöhung der 'scan'-Zahl bzw. die dadurch bedingte zunehmende Rauschunterdrückung

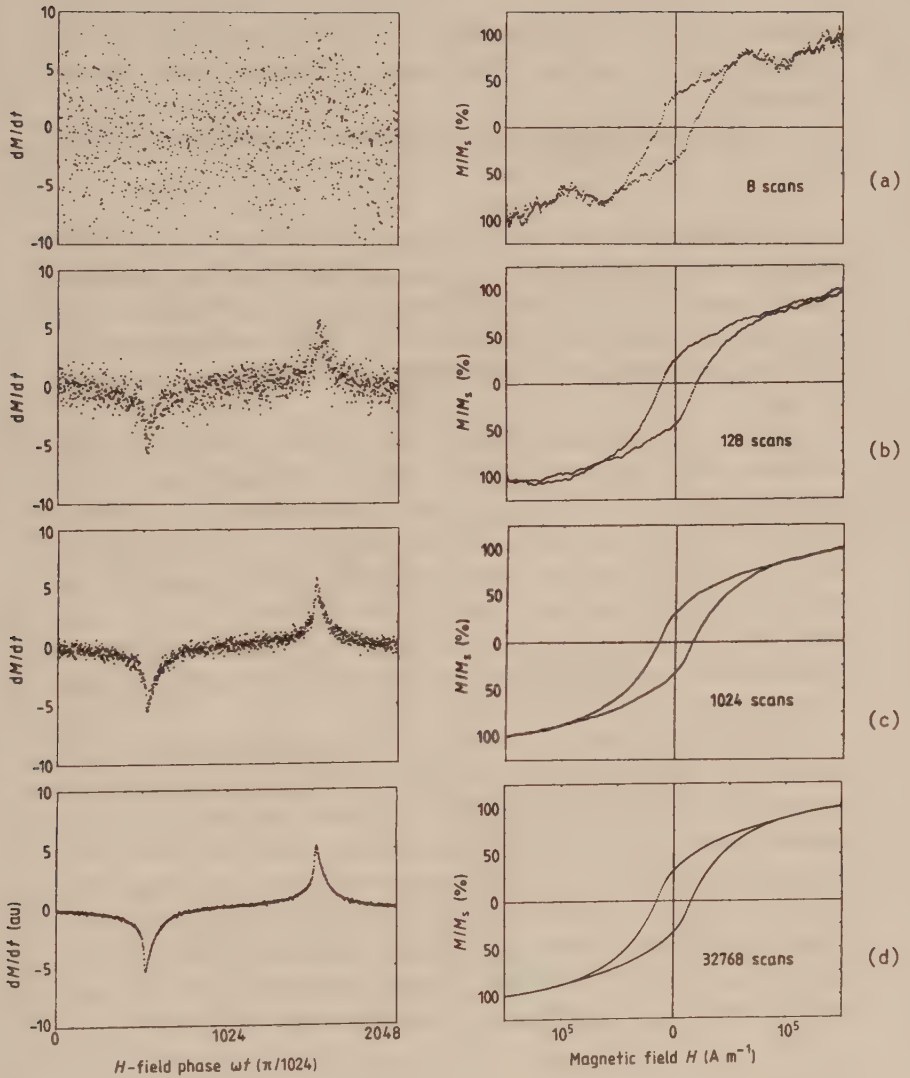


Abb. 5.1. Die beiden Bildfolgen zeigen ein schwaches (zunächst noch von Rauschen überdecktes) Magnetisierungssignal dM/dt (links) und die daraus berechnete Hystereseschleife $M(H)$ (rechts) von einer $4 \mu m$ dicken wasserstoffbeladenen Nickelfolie in einem frühen Desorptionszustand bei Raumtemperatur (magnetisch effektiver Probenquerschnitt $10^{-4} mm^2$). Mit steigender Anzahl von 'scans' (Bildfolge a - d) taucht das Nutzsignal aus dem Rauschhintergrund auf und parallel dazu nimmt die Güte der Hystereseschleife zu. (Abszisse der dM/dt -Plots s. Abb. 3.5 : ωt - Phasenwinkel der mag. Feldstärke H ; bei $\omega t = 1024\pi/1024$, $2048\pi/1024$ liegen H -Maxima, bei $512\pi/1024$, $1536\pi/1024$ liegen H -Nulldurchgänge vor.)

bewirken, daß das Probensignal mehr und mehr aus dem ursprünglichen Rauschhintergrund auftaucht (die maximale SNR-Verbesserung beträgt hier 128).

Im gleichen Maße wächst auch die Güte der entsprechenden Hystereseschleife.

Die Meßempfindlichkeit der Apparatur, die im eben gezeigten Meßbeispiel zum Ausdruck kommt, sowie die aus Abb. 5.1 ersichtliche Meßpunktdichte erlauben, auf magnetischem Wege wasserstoffbedingte Probenzustände zu analysieren, die bisher nicht erfaßt werden konnten. Im einzelnen vollzieht sich diese Analyse aus der Hysterese auf folgende Weise:

Die in den Abbildungen 5.2-5.5 dargestellten Serien von dM/dt -Signalen sowie von daraus berechneten Hystereseschleifen wurden bei Raumtemperatur im Verlauf eines Wasserstoff-Beladungszyklus an einer 5 μ m dicken Ni-Folie (bei Raumtemperatur) gewonnen: sie zeigen in einer Reihe aufeinanderfolgender "Momentaufnahmen"* zunächst das durch die Wasserstoffbeladung bedingte allmähliche Verschwinden (s. Abb. 5.2) sowie das mit der nachfolgenden Wasserstoffdesorption einhergehende Wiedererstehen und stetige Anwachsen der Magnetisierung in dieser Probe (s. Abb. 5.3-5.5).

Im Fall des in Abb. 5.2 dargestellten Beladungsvorganges ist ein anfangs konformes "Schrumpfen" der dM/dt -Signalpeaks wie auch der Hystereseschleife zu beobachten, gefolgt von einem Anstieg der Koerzitivkraft gegen Ende der Wasserstoffbeladung - kenntlich an der Verschiebung der dM/dt -Peaks in Richtung höherer Feldstärken. Dieser Befund ist in Einklang mit der (in Kap. 1.1 erwähnten) Vorstellung von einer bei der Wasserstoffbeladung von den Probenoberflächen her sukzessive ins Innere vordringenden Hydridfront (β -Phase) und einer demzufolge stetig schmaler werdenden ferromagnetischen "Nickelseele": das

* Die Meßzeit pro "Momentaufnahme" betrug hier ca. 10 sec entsprechend 500 'scans', wodurch das Meßsignal wegen der bei Raumtemperatur vergleichsweise niedrigen Zersetzungsgeschwindigkeit von Ni-H praktisch als stationär betrachtet werden kann.

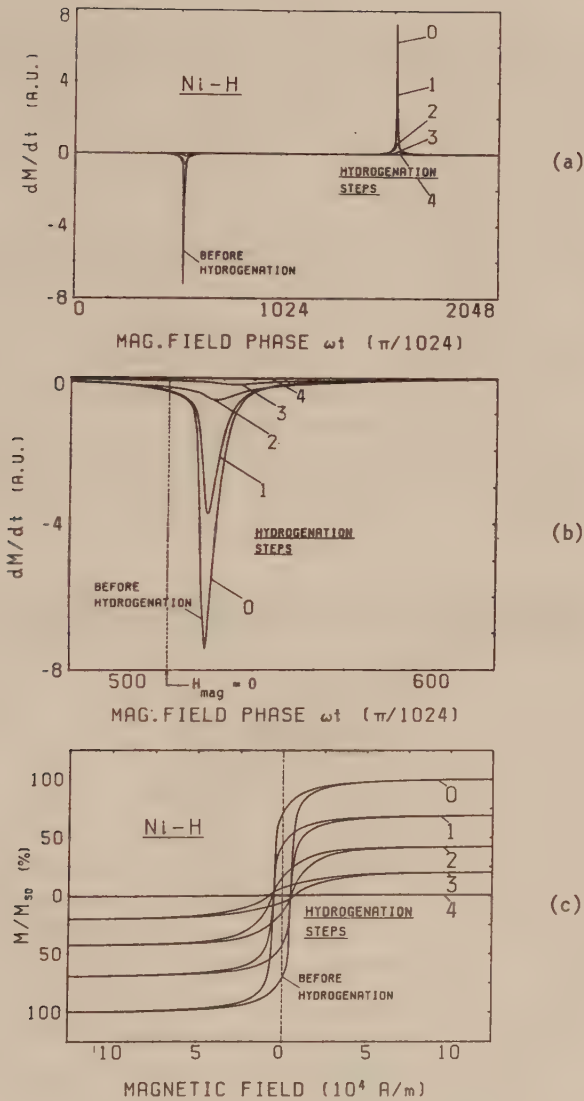


Abb. 5.2. Folge von Magnetisierungssignalen dM/dt (a) - ausschnittsweise vergrößert (b) - sowie M-H-Hystereseschleifen (c) von einer $5 \mu m$ dicken Nickelfolie in aufeinanderfolgenden Zuständen der Wasserstoffbeladung (Kurven 1-4).

(Kurve 0 - Zustand vor der Wasserstoffbeladung; M_{50} - Sättigungsmagnetisierung der wasserstofffreien Probe; in (b): $s_{H_{mag}}$ - magnetische Feldstärke; Abszissen von (a) und (b) s. Abb. 3.5 bzw. 3.1.)

oben beschriebene magnetische Verhalten kann als Ausdruck dafür gewertet werden, daß im Zuge der Wasserstoffbeladung die zunächst nicht ins Gewicht fallende, infolge des 6%-igen Gitterkonstantenunterschieds stark gespannte Übergangszone zwischen α - und β -Phase offensichtlich in immer stärkerem Maße magnetisch spürbar wird.

Ganz andere Verhältnisse liegen demgegenüber gemäß der Abbildungen 5.3-5.5 im Fall der Wasserstoffdesorption, d.h. bei der Hydridzersetzung, vor: hier zeigen sich (s. Abb. 5.5) bis zu mittleren Desorptionsstadien (mit etwa 60% wiedergekehrter Magnetisierung) Stufen in den Hystereseflanken, die auf Gebiete innerhalb der Probe mit unterschiedlichen Koerzitivkräften (d.h. magnetischen Härtegraden) hinweisen und von der Überlagerung der zugehörigen Hystereseschleifen herrühren. In Abb. 5.5 ist dies am Beispiel der M-H-Kurve für die Desorptionsstufe A (wiedererstandene Magnetisierung hier erst ca. 2% des Wertes vor der Beladung) durch entsprechende Hilfslinien verdeutlicht.

Solche Hysteresereformen treten beispielsweise auch im Verlauf von Ausscheidungsprozessen bei herkömmlichen Legierungssystemen (z.B. in Ni-Be /43/) auf.

Einen differenzierteren Einblick in den jeweils vorliegenden magnetischen Zustand der Probe ermöglicht das - verglichen mit der Hystereseschleife - empfindlichere dM/dt -Signal:

Hier kann man sich zunutze machen, daß die Spitzen der je nach magnetischer Härte des Materials mehr oder weniger steilen dM/dt -Peaks diejenige magnetische Feldstärke kennzeichnen, die annähernd der Koerzitivkraft H_c entspricht /46/. Liegen deshalb innerhalb einer Probe Gebiete mit hinreichend verschiedenen H_c -Werten vor, so weist das dM/dt -Signal mehrere getrennte Peaks auf, aus deren Lage sich umgekehrt die einzelnen Koerzitivkräfte abschätzen lassen. Dies ist anhand der Hystereseschleife allein nicht ohne weiteres möglich /45,48/. Dabei kommt es dann zu dem oben erwähnten stufenförmigen Verlauf der zugehörigen Hystereseschleife. Zusätzliche Information über den magnetischen Zustand einer solch uneinheitlichen Probe kann außerdem aus der Form der einzelnen dM/dt -Peaks /46/ gewonnen werden.

Im vorliegenden Fall weist nun das dM/dt -Signal im Frühstadium der Hydridzersetzung zwei deutlich getrennte Peaks auf, wie insbe-

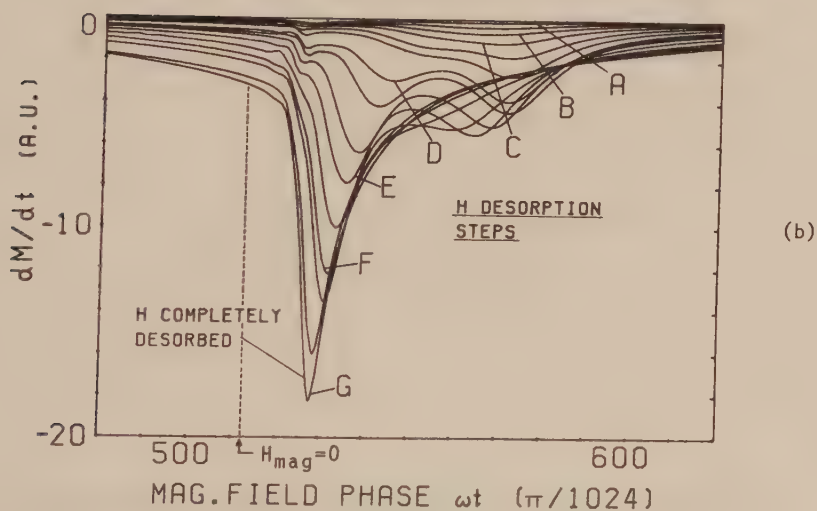
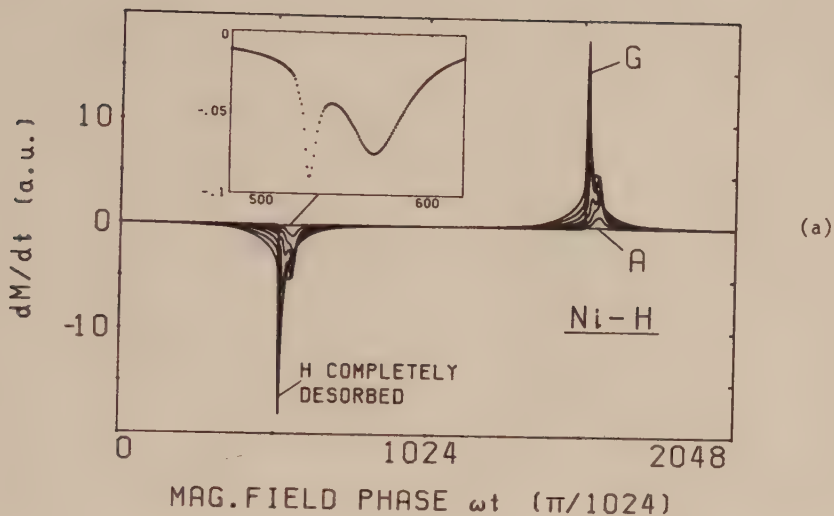


Abb. 5.3. Folge von dM/dt -Signalen (a) - ausschnittsweise vergrößert (b) - von derselben Ni-H-Probe wie in Abb. 5.2, hier in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzersetzung (Kurven A - G). Fenster in (a): Ausschnitt aus dem dM/dt -Signal des Zersetzungsstadiums A mit hoher Auflösung.
(Die Kurvenparameter entsprechen denjenigen in Abb. 5.4 und 5.5; in (b): H_{mag} - magnetische Feldstärke, Abszissen s. Abb. 3.5 bzw. 5.1.)

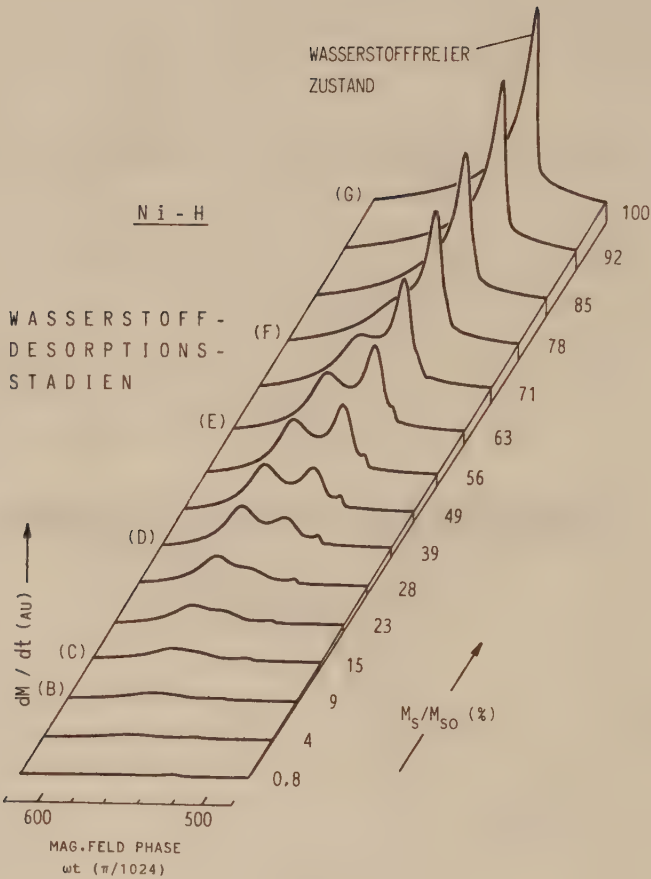
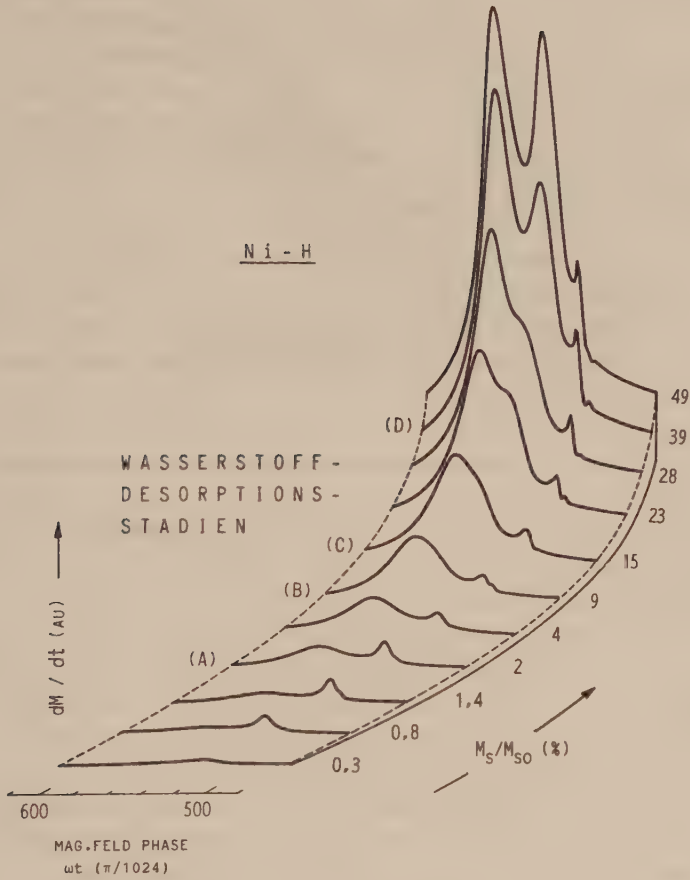
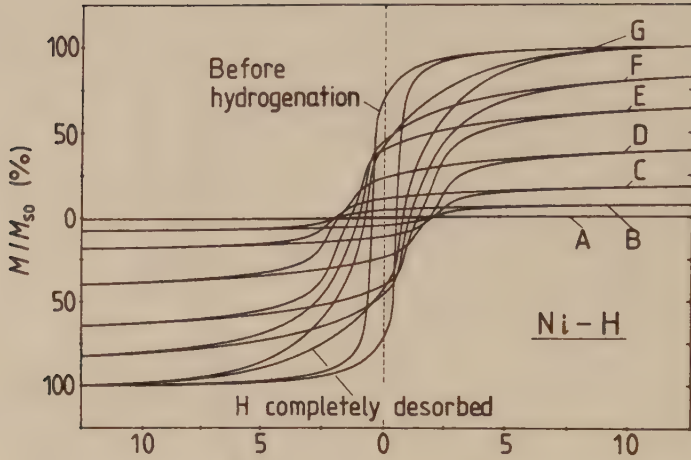


Abb. 5.4. Überblick über die charakteristischen Entwicklungsphasen des dM/dt -Signals der Ni-H-Probe von Abb. 5.3 im Verlauf der Hydridzerstzung:
 (a) Gesamter Desorptionsvorgang bis zum Erreichen des wasserstofffreien Zustands (Kurve G).
 (M_s - Sättigungsmagnetisierung im jeweiligen Desorptionszustand; M_{s0} - wasserstofffreier Zustand; die Kurvenparameter A - G entsprechen denjenigen von Abb. 5.3 und 5.5.)

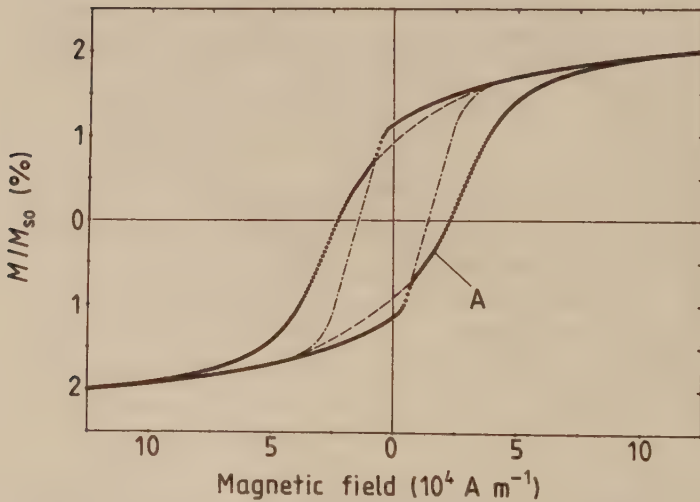


(b) Anfangsstadien der Hydridzersetzung (die Parameter entsprechen denen von Abb. 5.3 und 5.5) bis 49% wiedergekehrter Magnetisierung mit größerer Auflösung als in (a).

(Zur Vermeidung von Signalüberschneidungen wurde die M_s/M_{so} -Koordinate gekrümmt gezeichnet.)



(a)



(b)

Abb. 5.5. (a) Folge von Hystereseschleifen während der Hydridzersetzung, berechnet aus den entsprechenden dM/dt -Signalen von Abb. 5.3 (gleiche Kurvenparameter); (b) vergrößerte Hystereseschleife von Zersetzungsstadium A: die hohe Auflösung läßt die Überlagerung von zwei Hysteresen erkennen (durch Hilfslinien verdeutlicht). (M_{s0} - wasserstofffreier Zustand der Probe)

sondere der in Abb. 5.3(a) in größerem Maßstab eingeblendete Ausschnitt aus dem dM/dt -Signal A zeigt (welches der Hystereseschleife A in Abb. 5.5 entspricht).

Der steilere Peak (im Ausschnitt links, also bei niedrigen Feldstärken) rührt von einer in diesem Fall noch wasserstofffreien "Nickelseele" her (Anteil an der Gesamtprobe etwa 0,3%). Diese weist eine Koerzitivkraft von ca. 5200 A/m (≈ 60 Oe) auf und verändert ihren Zustand im Verlauf der nachfolgenden Wasserstoffdesorption offensichtlich kaum (vgl. auch Abb. 5.4 b).

Der zweite Peak (rechts, also bei höheren Feldstärken) erscheint erst nach Beginn der Wasserstoffdesorption und ist folglich dem sich im Zuge der Hydridersetzung innerhalb der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix ausbildenden Nickel (bzw. der von ihr magnetisch nicht unterscheidbaren Ni-H_α-Phase) zuzuordnen. Die Form dieses Peaks deutet auf ein breites Spektrum unterschiedlicher Koerzitivkräfte der wieder ferromagnetisch gewordenen Gebiete innerhalb der Probe mit Schwerpunkt bei ca. 21000 A/m (≈ 270 Oe) hin. Wie aus Abb. 5.3(b) ersichtlich, verschiebt sich dieser Peak im weiteren Verlauf der Wasserstoffdesorption zunächst zu höheren Werten (bis maximal 25000 A/m ≈ 310 Oe) bevor er - bei gleichzeitig starker Amplitudenzunahme - auf etwa 6400 A/m (≈ 80 Oe) zurückgeht. Damit wird wieder annähernd die Koerzitivkraft des unbeladenen Materials vor der Beladung erreicht.

Dieses Verhalten sowie die gemessenen Absolutwerte für die Koerzitivkraft stimmen gut mit früheren nach der "Abziehmethode" durchgeführten magnetischen Messungen /24/ überein, die - ebenso wie eigene Untersuchungen an Ni-Cu- und Ni-Mn-Legierungen /64/ - das Durchlaufen eines Koerzitivkraft-Maximums zu Beginn der Hydridersetzung belegen.

Dieses H_c-Maximum bzw. das sich bei fortschreitender Wasserstoffdesorption zeitlich anschließende Abfallen der Koerzitivkraft wurde bereits früher /24/ auf das Größenwachstum von Inseln des ferromagnetischen Wirtsmetalls zurückgeführt, die bei der Hydridersetzung ausscheidungsähnlich innerhalb der Hydridmatrix gebildet werden, d.h. auf den Übergang vom Einbereichs- zum Vielbereichsverhalten und das Zusammenwachsen von Vielbereichsteilchen.

Messungen zur Teilchengrößenabhängigkeit der Koerzitivkraft bei Fe- und Fe-Co-Teilchen /65/ stützen diesbezügliche Schlußfolgerungen.

Ein analoges Verhalten der Koerzitivkraft wurde auch bei Ausscheidungsvorgängen in herkömmlichen Legierungen, wie beispielsweise Ni-Au oder Ni-Be /43,44,50,51/, beobachtet. Die magnetische Härte der ausgeschiedenen Phase war dort ebenfalls am Beginn der Ausscheidung am größten ("Aushärtung") und nahm mit zunehmender Menge dieser Phase ab. Auch bei der Ausscheidung von Kohlenstoff in α -Fe /66/ sowie beim Sintern von Nickelpulver /67/ oder bei Ausscheidungsvorgängen in Cu-Co /68/ bzw. Cu-Ni-Fe-Legierungen /70,77/ wurden H_c -Maxima gefunden.

Hierzu sei angemerkt, daß analog dazu auch im vorliegenden Fall die hohe Koerzitivkraft zu Beginn der Hydridzerersetzung vorwiegend mit der Formanisotropie der wieder ferromagnetischen Inseln zu erklären ist, die sich in der Hydridmatrix ausbilden. Diese Formanisotropie könnte auf ein anfangs bevorzugtes Wachstum der Inseln entlang der die Hydridzerersetzung begünstigenden Gitterstörungen (vor allem der Korngrenzen) hindeuten. Dieser Überlegung wird in Kap. 7.4 weiter nachgegangen.

In späteren Zersetzungsstadien ist dagegen offensichtlich die Wirkung innerer Spannungen für das Verhalten der Koerzitivkraft maßgebend. Dies wird zum einen durch das (hier nicht wiedergegebene) Temperaturverhalten der Koerzitivkraft (vgl. hierzu /71/ für herkömmliche Systeme) gestützt, aus dem gefolgert werden kann, daß am Anfang der Hydridzerersetzung der 'Fremdkörperanteil', in fortgeschrittenen Zersetzungsstadien dagegen der 'Spannungsanteil' überwiegt.

Zum anderen ist dies aber auch aus der bisher noch außer Acht gelassenen differenzierten Entwicklung des Magnetisierungssignals im Bereich mittlerer Desorptionsstadien zu schließen: so ist in Abb. 5.3(b) zu erkennen, daß aus der Flanke des ersten, bei Beginn der Hydridzerersetzung erschienenen dM/dt -Peaks (bei Erreichen von etwa 15% wiedergekehrter Magnetisierung) ein weiterer, ebenfalls vergleichsweise breiter Magnetisierungsspeak herauswächst, dessen Spitze bei 15500 A/m (≈ 190 Oe) liegt. Im weiteren Verlauf der Hydridzerersetzung kommt das Wachstum des ersten dM/dt -Peaks zum Stillstand (die Magnetisierung ist mittlerweile auf ca. 50% angestiegen) und wird dann sogar rückläufig, wobei der Peak nach und nach in dem später erschienenen dM/dt -Peak aufgeht.

Einen umfassenderen Überblick über die fortschreitenden Entwicklungsphasen der einzelnen dM/dt -Peaks gibt Abb. 5.4.

Es ist naheliegend, das Verschwinden des zu Beginn der Hydridzersetzung erschienenen Peaks auf ein allmähliches Nachlassen innerer, durch den 6%-igen Gitterkonstantenunterschied zwischen Hydridphase und ferromagnetischem Material bedingter Verspannungen im Zuge der fortschreitenden Wasserstoffdesorption zurückzuführen.

Es ist bekannt, daß in Kristallen mit eingelagerten Fremdatomen eine merkliche Diffusion zu Gitterplätzen mit großen Spannungsgradienten hin stattfindet /72/, wodurch eine andere Verteilung der inneren Spannungen hervorgerufen wird. In der Folge muß sich auch das Spektrum der den unterschiedlich verspannten Gebieten innerhalb der Probe zuzuschreibenden Koerzitivkräfte ändern, wie dies in Abb. 5.3 (b) deutlich wird.

Die Kinetik der Hydridzersetzung wird also offensichtlich durch den jeweiligen Spannungszustand des Materials beeinflusst. Wegen der vielfältigen Einflüsse, die sich in der Koerzitivkraft niederschlagen können, sind hier allerdings weitere Untersuchungen mit definierten Bedingungen erforderlich.

Die eben diskutierte Messung zeigt, daß mit der neuentwickelten Apparatur das magnetische Erscheinungsbild einer Probe, das sich im Magnetisierungssignal dM/dt widerspiegelt, in seiner zeitlichen Entwicklung - beispielsweise hier während einer Wasserstoffbeladung oder beim Desorptionsvorgang - praktisch kontinuierlich erfaßt und durch eine entsprechend dichte Folge solcher dM/dt -Signale festgehalten werden kann.

In jedem beliebigen dabei durchlaufenen Zustand können nun durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$ weitergehende Aufschlüsse über den metallurgischen Hintergrund des magnetischen Verhaltens gewonnen werden.

Die für solche Messungen erforderliche und mit der vorliegenden Apparatur realisierbare Meßpunktdichte zeigt Abb. 5.6 am Beispiel einer mit ihr aufgenommenen M_s -T-Kurve einer NiCu37-Folie. Jeder einzelne hier wiedergegebene Meßpunkt ist das Ergebnis der Auswertung einer registrierten Hystereseschleife.

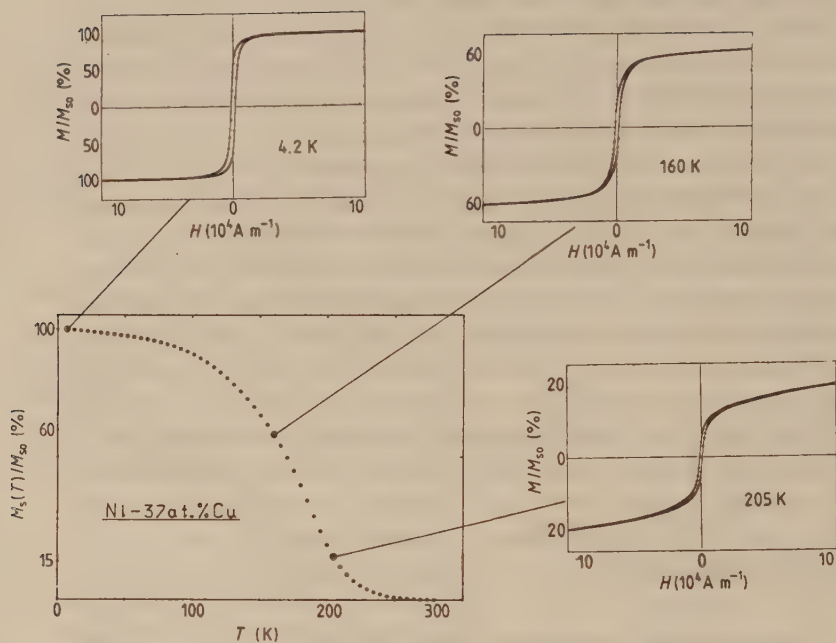


Abb. 5.6. Messung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$, hier am Beispiel einer NiCu37-Folie (von ca. 10 μm Dicke): jeder Meßpunkt ist das Ergebnis der Auswertung einer vollständigen Hystereseschleife (wobei hier nur die bei den Temperaturen 4,2 K; 160 K; 205 K gemessenen wiedergegeben sind).

Im folgenden Abschnitt wird über Untersuchungen zum M_s -T-Verhalten der hier interessierenden Me-H-Systeme berichtet.

6. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung

Im folgenden wird ein repräsentativer Auszug aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$ wiedergegeben, die an den Systemen Ni-H, Ni-Cu-H sowie Ni-Cr-H durchgeführt wurden.

Für die Messungen wurden neben reinem Nickel die Ni-Cu- bzw. Ni-Cr-Legierungen mit 10; 23,6; 28,5; 37 und 40 at.% Cu bzw. 2; 4 und 7 at.% Cr verwendet (vgl. Kap. 4). Das M_S -T-Verhalten dieser Systeme im Verlauf der (bei Raumtemperatur vollzogenen) Hydridbildung* bzw. des Hydridabbaus wurde jeweils an mindestens drei verschiedenen Proben verfolgt, so daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gesichert ist. Hierzu sei angemerkt, daß die an getemperten bzw. ungetemperten Proben des gleichen Materials durchgeführten Meßreihen keine nennenswert unterschiedlichen Resultate erbrachten.

Dabei war auch zu berücksichtigen, daß insbesondere bei Legierungen mit hohem Fremdatomgehalt (also hier z.B. NiCu40) herstellungsbedingte Verformungen sowie der jeweils erreichte Grad atomarer Durchmischung die M_S -T-Kurvenform wie auch die Curie-Temperatur des jeweiligen Legierungsmaterials beeinflussen /73-76/, was sich möglicherweise auch auf das bei der Hydridbildung wie der -zersetzung in diesen Legierungen zu beobachtende M_S -T-Verhalten auswirken könnte. Die an verschiedenen Proben durchgeführten Messungen ergaben dafür jedoch keine Anhaltspunkte.

Die gemessenen M_S -T-Kurven wurden im Hinblick auf die in der Nähe der Raumtemperatur einsetzende Instabilität der genannten Me-H-Systeme stets auf Reversibilität überprüft.

* Im Fall der hier bis zu 18 μ m dicken Ni-Cr-Proben wurde die elektrochemisch nur unvollständig und daher praktisch nur im Wasserstoffgas-Hochdruck oberhalb von 2,2 GPa realisierbare Überführung in die Hydridphase aus technischen Gründen nicht verfolgt.

6.1 Meßergebnisse

Das Interesse in dieser Arbeit galt, wie in Kap. 1.2 dargelegt, in erster Linie der Hydridzerersetzung und den damit verbundenen metallphysikalischen Vorgängen. Zum Vergleich waren jedoch entsprechende Informationen in Bezug auf den Beladungsvorgang wünschenswert; diesbezügliches Meßmaterial lag bisher noch nicht vor.

a) Bildung der Hydridphase (Wasserstoffbeladung)

in Nickel:

Wie erwähnt, ist im Fall des Nickels die während der Wasserstoffbeladung zu beobachtende Abnahme der Sättigungsmagnetisierung im Sinne einer sukzessiven Reduzierung des ferromagnetischen Probenquerschnitts /16/ durch die hier frontartig /23/ von der Oberfläche der Probe aus vorrückende nicht-ferromagnetischen Hydridphase zu interpretieren. Bei einer Nickelprobe in Folienform bilden sich gemäß dieser Vorstellung somit zwei an den Probenoberflächen beginnende Hydridschichten (β -Phase) aus, die sich bei fortschreitender Wasserstoffbeladung ins Innere ausdehnen und durch eine stetig schmaler werdende Nickelseele getrennt sind, welche schließlich verschwindet. Die diese Nickelseele repräsentierende Sättigungsmagnetisierung müßte demnach während des Beladungsvorganges einen bis zuletzt weitgehend formtreuen Temperaturverlauf $M_s(T)$ aufweisen.

Um dies zu überprüfen, wurde die in Abb. 6.1* wiedergegebene Serie von M_s -T-Kurven aufgenommen, die aufeinanderfolgende Beladungsstadien einer hier 8 μ m dicken Ni-Folie repräsentiert: die weitgehende Deckungsgleichheit der M_s -T-Kurven (0-5) bis nahe zur vollständigen Beladung, die insbesondere im normierten Maßstab (Abb. 6.1 b) deutlich wird, bestätigt die oben skizzierte Vorstellung.

* Bei dieser und bei allen weiteren in den Abbildungen wiedergegebenen Messungen lag der Meßfehler - sofern nicht gesondert eingezeichnet - innerhalb der Ausdehnung der Meßsymbole.

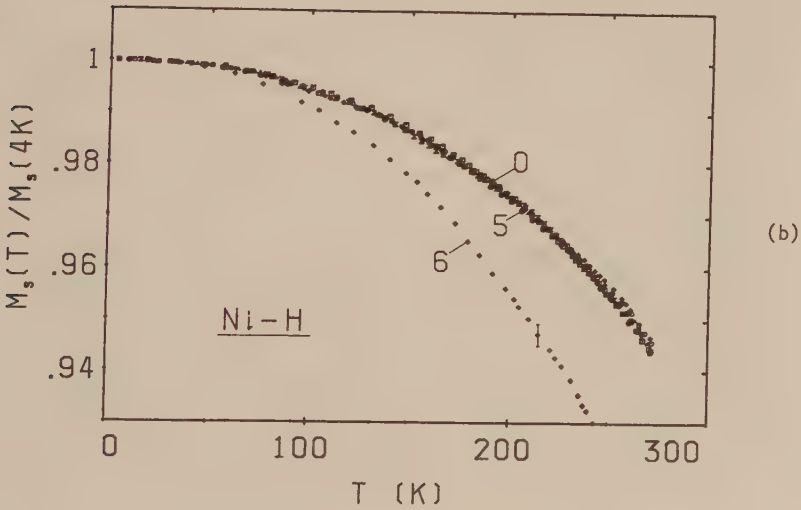
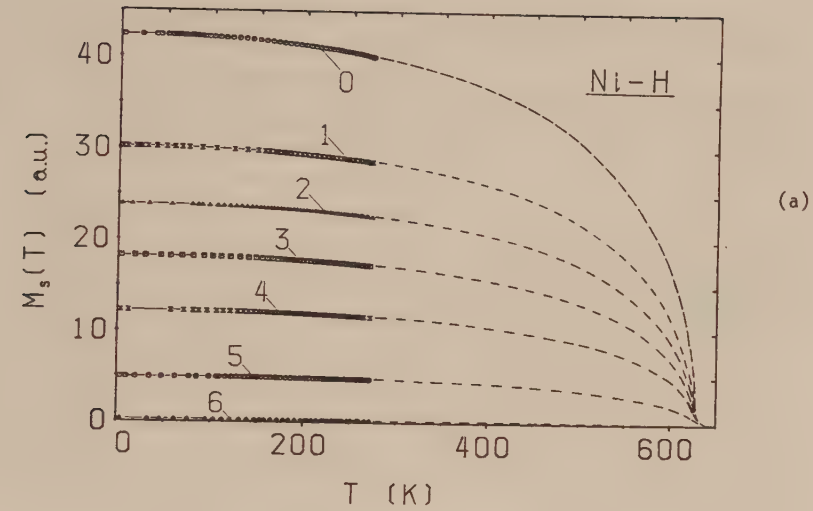


Abb. 6.1. Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)$ von Nickel (8 μm dicke Folie) in aufeinanderfolgenden Stadien der Wasserstoffbeladung (Kurven 0-6), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen Sättigungswert bei 4 K (Kurve 0: Zustand vor Wasserstoffbeladung). Unterbrochene Linien in (a): Fortsetzung des gemessenen M_s -T-Kurvenverlaufs gemäß der Weiss-Forrer-Kurve bis zum Curie-Punkt von Ni, 631 K.

Bei dichtester Annäherung der Hydridfronten stellen sich dann gegen Ende des Beladungsvorganges offensichtlich andere Verhältnisse ein, die sich durch einen mit steigender Temperatur stärkeren Abfall der Sättigungsmagnetisierung (Kurve 6) bemerkbar machen; ein analoges Verhalten wurde auch bei NiCu10-H, Abb. 6.2 Kurve 5, gefunden.

In diesem weit fortgeschrittenen Beladungszustand beträgt die Restmagnetisierung der Probe nur noch ca. 0,7% des Wertes vor Beladungsbeginn, was rein rechnerisch einem mittleren Abstand der sich gegenüberstehenden Hydridfronten von etwa 500 Å entspricht. Aufgrund von Auflösungserscheinungen in den Hydridfronten dürfte es in diesem Stadium bereits zur Ausbildung von inselartigen Ni-Bereichen gekommen sein, die durch Brücken von nicht-ferromagnetischer β -Phase voneinander getrennt sind. Je nach Breite des Größenspektrums dieser Ni-Inseln dürfte dabei ein entsprechender Anteil des noch magnetisch wirksamen Probenvolumens in Form "kleiner Teilchen" vorliegen (analog zu /77/ bei herkömmlichen Systemen), die eine gegenüber kompaktem Nickel erniedrigte Curie-Temperatur aufweisen.

Die Teilchengröße unterhalb der solche Effekte auftreten können, liegt bei Nickel verschiedenen Messungen zufolge bei Werten zwischen ca. 35 Å /78/ und 150 Å /79/. Das abweichende Temperaturverhalten der Sättigungsmagnetisierung in Kurve 6 ist demnach durch eine Überlagerung der unterschiedlichen M_s -T-Abhängigkeiten aller Inseln verschiedener Größe erklärbar.

Daneben ist als Ursache auch ein Anwachsen der magnetischen Härte der noch ferromagnetisch verbliebenen Probenseele gegen Ende der Wasserstoffbeladung denkbar, wodurch eine zunehmend höhere Feldstärke zur Sättigung der Probe erforderlich wird. Dies könnte – ebenso wie der bereits in Kap. 5 diskutierte Koerzitivkraftanstieg (vgl. Abb. 5.2) – auf die im Laufe des Beladungsvorganges zunehmend ins Gewicht fallende stark gespannte Übergangszone zwischen Hydrid (große Gitterkonstante) und wasserstofffreier Metallmatrix (kleine Gitterkonstante) zurückzuführen sein.

Da sich jedoch aus der Form der entsprechenden Hystereseschleifen keine Hinweise für ein außergewöhnlich starkes Anwachsen innerer Verspannungen zwischen den Beladungsstufen 5 und 6 (s. Abb. 6.1) ergaben, das zu dem vermuteten plötzlichen Anstieg der Sättigungsfeldstärke

hätte führen können, kann dies als Ursache praktisch ausgeschlossen werden.

Nachfolgend werden Beispiele für entsprechende M_s -T-Kurvenfelder diskutiert, die an Ni-Cu-Legierungen (bis 40 at. Cu-Gehalt) aufgenommen wurden.

in Ni-Cu-Legierungen:

Anders als bei Nickel zeigen sich bei der Wasserstoffbeladung von Ni-Cu-Legierungen bereits in früheren Beladungszuständen wasserstoffbedingte Abweichungen im M_s -T-Verhalten gegenüber dem der unbeladenen Probe, und zwar im Sinne eines abgeflachten M_s -T-Verlaufs: in den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind entsprechende an NiCu10-H und NiCu40-H aufgenommene M_s -T-Kurvenfelder wiedergegeben, die jeweils eine Reihe aufeinanderfolgender Beladungsstadien repräsentieren. Während die Abweichungen bei NiCu10-H - abgesehen von der bereits oben angesprochenen Kurve 5 - noch vergleichsweise gering bleiben, weisen die M_s -T-Kurven im Fall des NiCu40-H von Beladungsbeginn an starke Formänderungen auf, wobei der normale konvexe M_s -T-Verlauf der unbeladenen Probe (Kurve 0) mit fortschreitender Wasserstoffbeladung zunächst annähernd linear wird (Kurve 4), um vor der vollständigen Beladung schließlich deutlich konkav zu werden (Kurve 7).

Dieses Verhalten, das sich deutlich von dem des Nickels unterscheidet, ist im Einklang mit Ergebnissen metallographischer Untersuchungen, nach denen bei Nickel im mikroskopischen Schlifffbild der erwähnte frontartige Verlauf der beim Beladungsvorgang von den Probenoberflächen ins Innere vorrückenden β - α -Phasengrenze sichtbar gemacht werden kann /23/. Dagegen sind im Fall von Ni-Cu-Legierungen (mit höherem Cu-Gehalt) im Schlifffbild keine Anzeichen für eine solche Phasengrenze bzw. für deren Verlauf erkennbar /80/. Hieraus ergeben sich bereits Anhaltspunkte dafür, daß das bei Nickel annähernd rechteckförmige Konzentrationsprofil /23/ zwischen β - und α -Phase im Fall der Ni-Cu-Legierungen offensichtlich eine mehr abgerundete Form aufweist.

In diese Richtung zielende Überlegungen spielen vor allem auch eine wesentliche Rolle bei der Deutung der im nächsten Abschnitt dargestellten Meßergebnisse, die während der Hydridzersetzung erhalten wur-

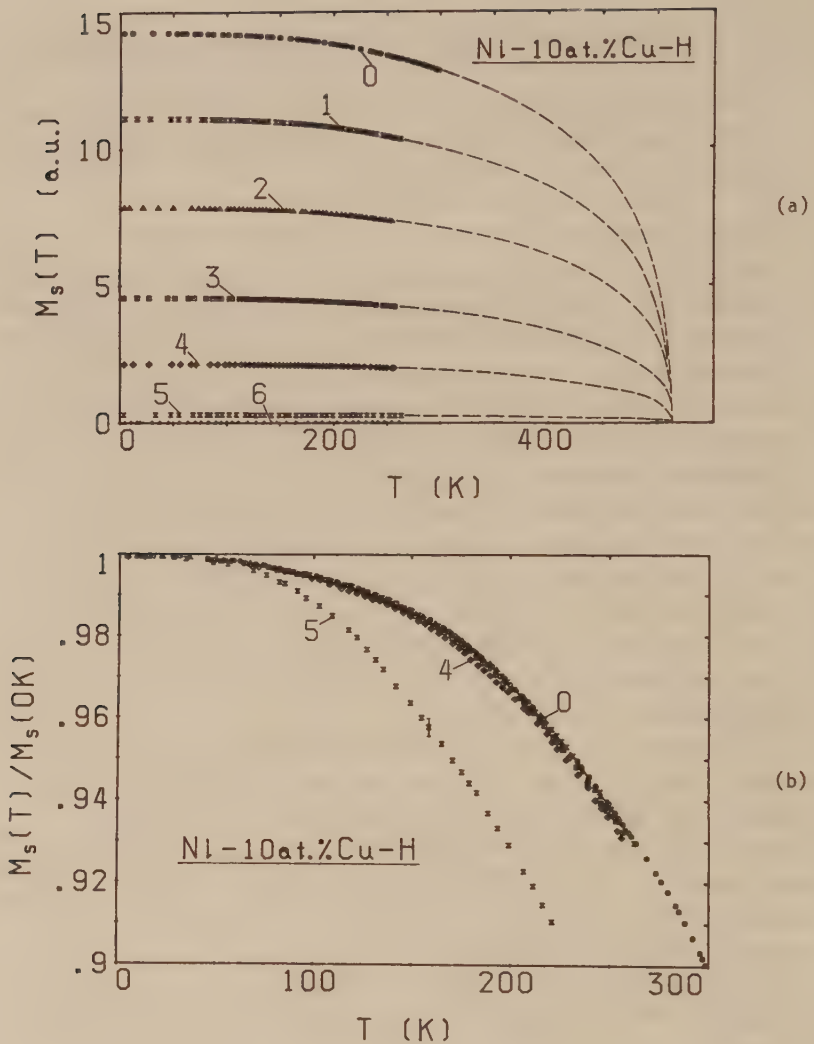


Abb. 6.2. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Wasserstoffbeladung (Kurven 1-6) von NiCu10 (9,5 μ m dicke Folie), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung). Unterbrochene Linien: Fortsetzung der gemessenen M_s - T -Kurven gemäß /88/ bis zum Curie-Punkt von NiCu10 bei 520 K.

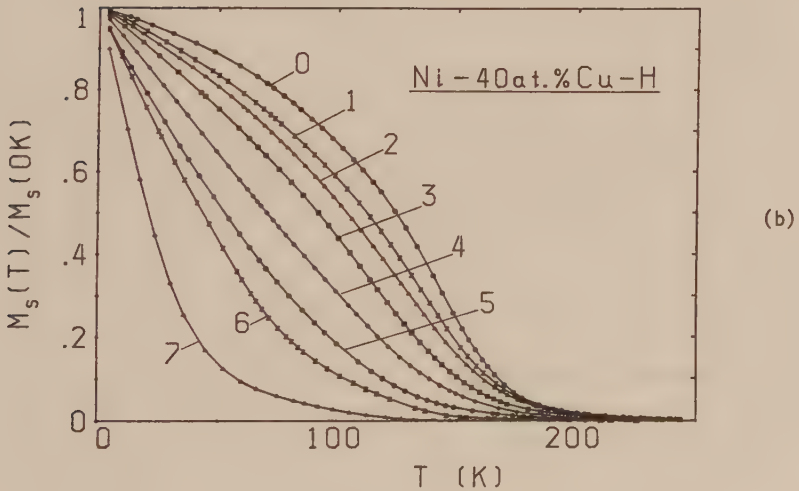
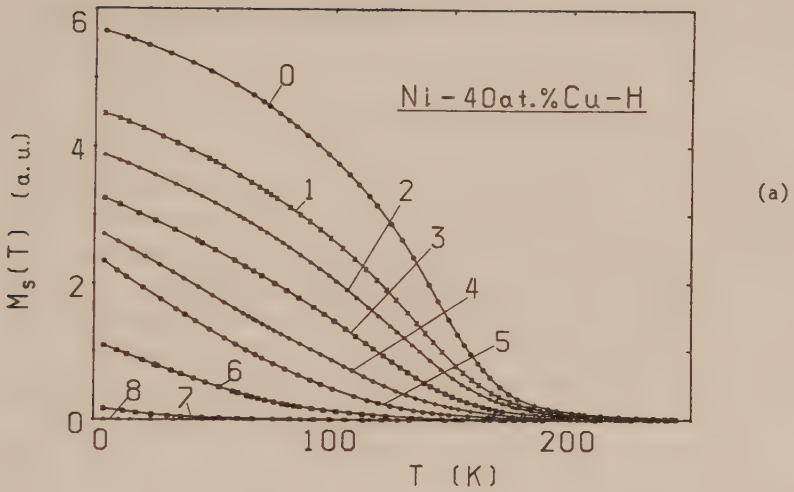


Abb. 6.3. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Wasserstoffbeladung (Kurven 0-8) von NiCu40 (9 μ m dicke Folie), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Kurve 8: vollständige Beladung).

den, und werden deshalb im darauffolgenden Kapitel ausführlicher diskutiert.

b) Abbau der Hydridphase (Wasserstoffdesorption)

Das M_S -T-Verhalten während der (bei Raumtemperatur vollzogenen) Hydridersetzung wurde an den Hydriden von Ni-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten zwischen 10 und 40 at.% sowie von Ni-Cr-Legierungen mit 2, 4 und 7 at.% Cr verfolgt, wobei jeweils vom in der ganzen Probe vorliegenden nicht-ferromagnetischen Hydridzustand der Probe ausgegangen wurde. In den Abbildungen 6.4 - 6.11 sind die M_S -T-Kurvenfelder wiedergegeben, die an den verschiedenen wasserstoffbeladenen Legierungen in jeweils aufeinanderfolgenden Zersetzungsstadien gemessen wurden.

Ähnlich wie bei der Wasserstoffbeladung zeigen sich auch hier wasserstoffbedingte Abweichungen im M_S -T-Verlauf gegenüber demjenigen der unbeladenen Probe (jeweils Kurve 0) im Sinne eines abgeflachten Kurvenverlaufs. Diese Abweichungen sind generell in frühen Stadien der Hydridersetzung am größten und verschwinden erst mit Erreichen des wasserstofffreien Probenzustandes völlig.

Ein ähnliches M_S -T-Verhalten wurde bereits früher bei Messungen an NiCu15-H und NiCu25-H im Wasserstoffgas-Hochdruck beobachtet /41/.

Im Falle der Ni-Cr-Legierungen und auch bei NiCu10, das einen vergleichbar niedrigen Legierungsgrad besitzt, ergeben sich dabei in allen Zersetzungsstadien der jeweiligen Hydride nur verhältnismäßig geringe Änderungen der M_S -T-Kurvenform, die aber innerhalb der Ni-Cu-Reihe, also mit steigendem Legierungsgrad, deutlich zunehmen. Im Fall von NiCu40-H (Abb. 6.8) weist die M_S -T-Kurve beispielsweise im ersten Zersetzungsstadium (Kurve 2) eine deutlich konkave Form auf, wird im weiteren Verlauf der Wasserstoffdesorption annähernd linear (Kurve 6) und geht schließlich wieder in die ursprüngliche, auch vor der Wasserstoffbeladung an der Probe gemessene konvexe M_S -T-Kurve über (Kurve 9/0). Dieser Vorgang stellt praktisch die Umkehrung der Tendenz dar, die sich bei der Wasserstoffbeladung von NiCu40 (s. Abb. 6.3) zeigt.

Die nachfolgenden M_s -T-Kurvenfelder wurden während der Hydridzersetzung in den Systemen

NiCu10-H *

NiCu23,6-H

NiCu28,5-H

NiCu37-H

NiCu40-H *

gemessen.

* Entsprechende M_s -T-Kurvenfelder vom Beladungsvorgang sind in Abschnitt a dieses Kapitels wiedergegeben.

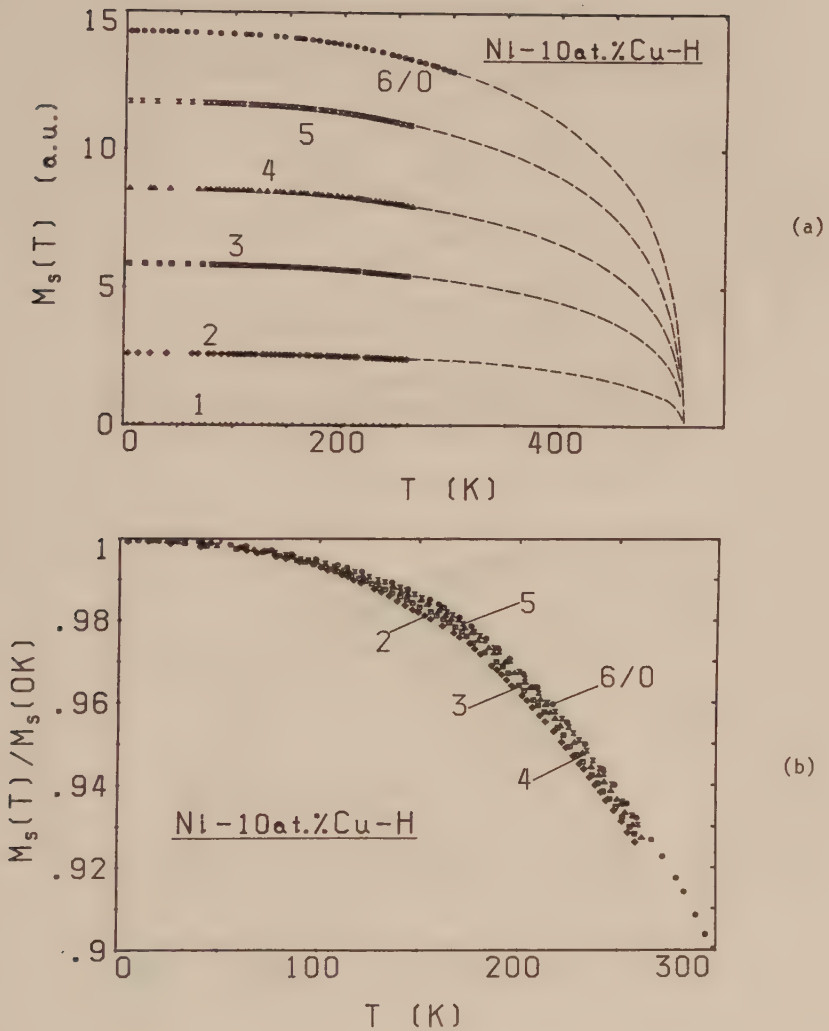


Abb. 6.4. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzerersetzung (Kurven 2-6) von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCu10-Hydrid (Kurve 1), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 9,5 μ m dicke Folie). Unterbrochene Linien: Fortsetzung der gemessenen M_s - T -Kurven gemäß /88/ bis zum Curie-Punkt von NiCu10 bei 520 K.

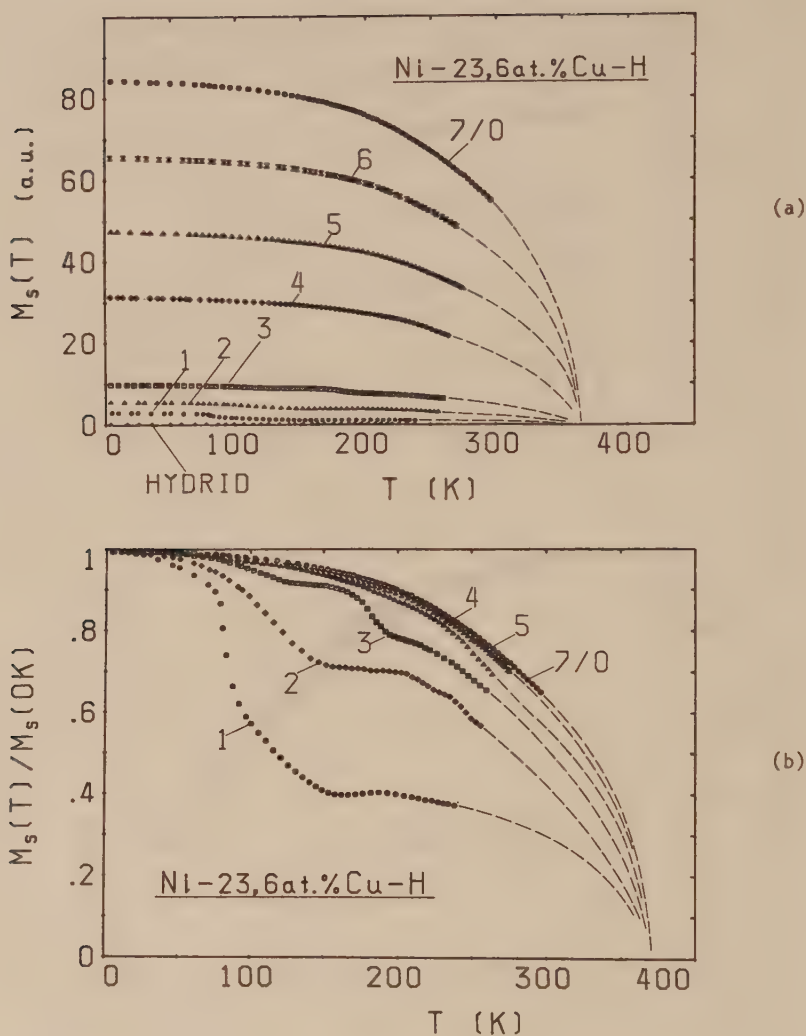


Abb. 6.5. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzersetzung (Kurven 1-7) von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCu23,6-Hydrid, (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Kurve 6 in (b) nicht eingezeichnet; Probenmaterial: 10 μ m dicke Folie).

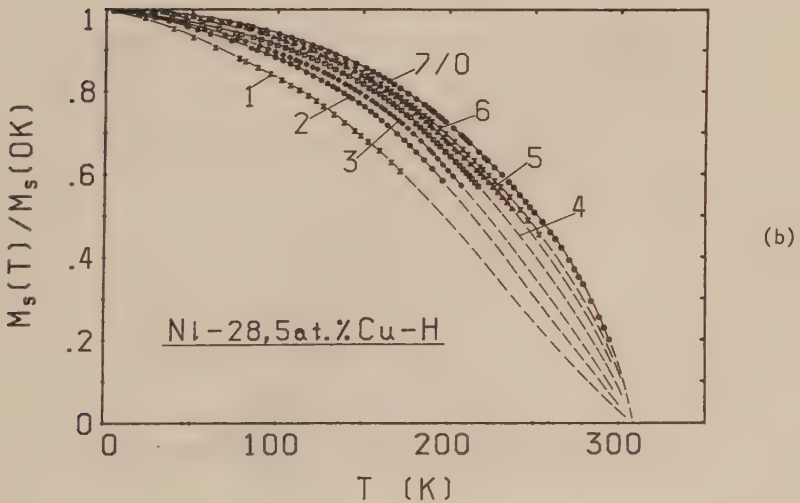
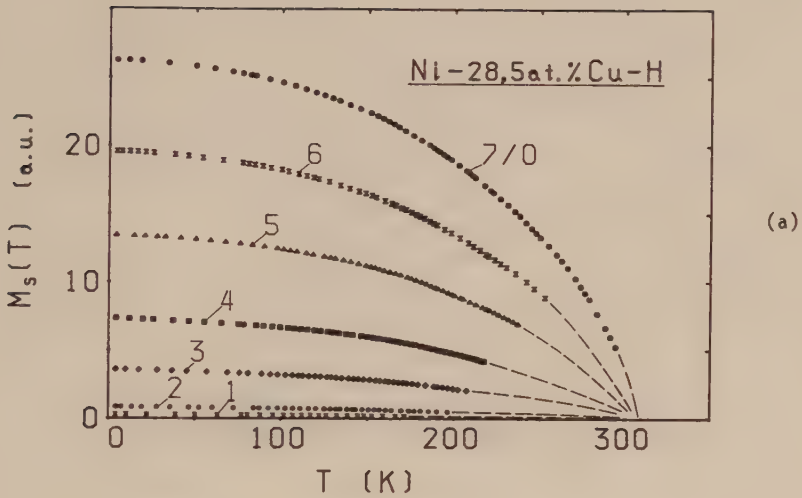
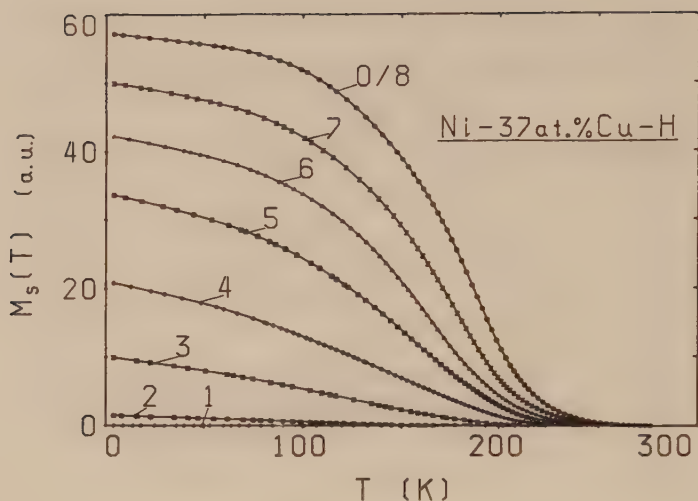
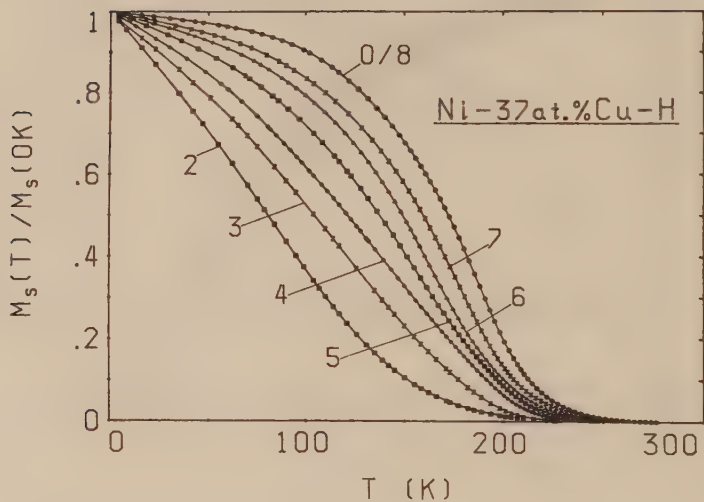


Abb. 6.6. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzerersetzung (Kurven 1-7), von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCu28,5-Hydrid (hier nicht eingezeichnet), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 10,5 μm dicke Folie).

Unterbrochene Linien: Fortsetzung der gemessenen M_s - T -Kurven bis zum Curie-Punkt von NiCu28,5 bei 315 K (nach /49/).



(a)



(b)

Abb. 6.7. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzerersetzung (Kurven 2-8) von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCu37-Hydrid (Kurve 1), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 12 μ m dicke Folie).

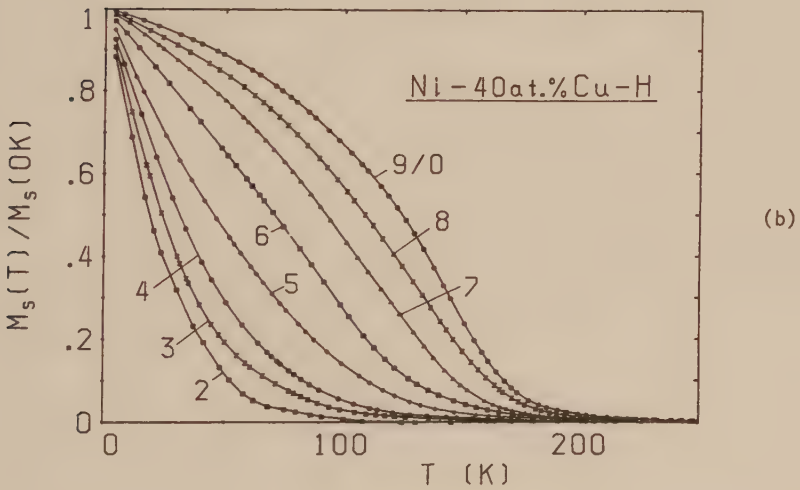
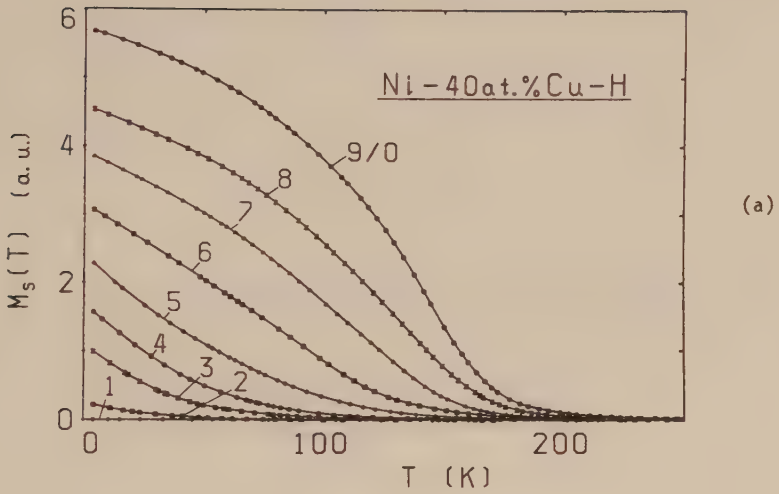


Abb. 6.8. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridersetzung (Kurven 2-9) von anfangs (Kurve 1) nicht-ferromagnetischem NiCu40-Hydrid (Kurve 1), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 14 μm dicke Folie).

Es folgen entsprechende M_s -T-Kurvenfelder, aufgenommen während der Hydridzersetzung in den Systemen

NiCr₂-H

NiCr₄-H

NiCr₇-H.

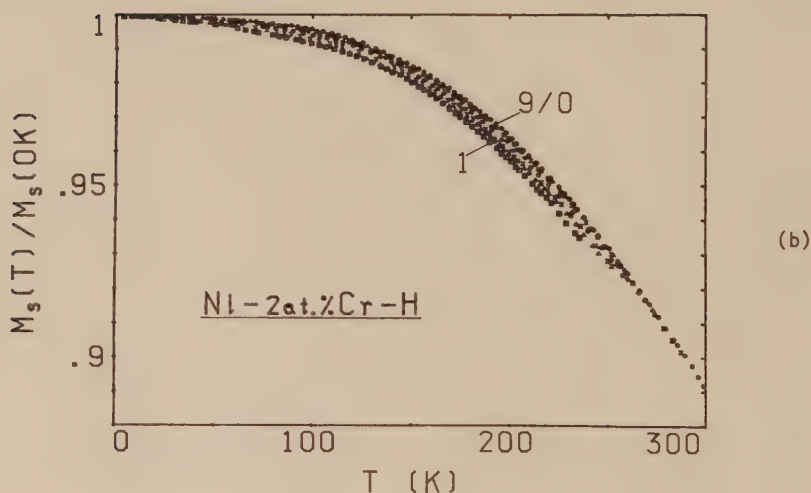
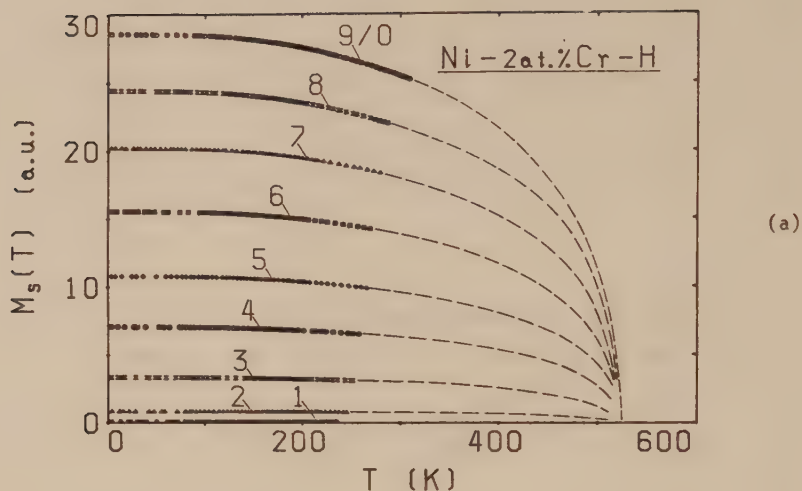


Abb. 6.9. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridersetzung (Kurven 1-9), von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCr₂-Hydrid (hier nicht eingezeichnet), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 9,5 μm dicke Folie). Unterbrochene Linien: Fortsetzung der gemessenen M_s - T -Kurven bis zum Curie-Punkt von NiCr₂ bei 530 K (nach /49/).

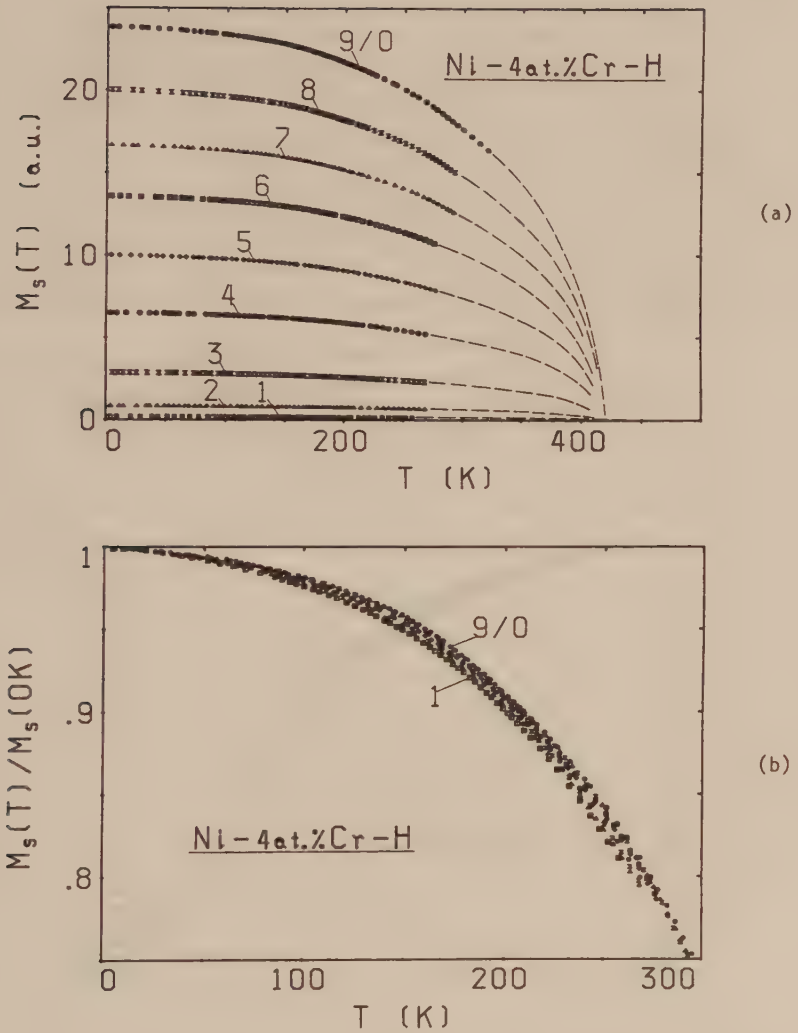


Abb. 6.10. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzer-Setzung (Kurven 1-9), von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCr4-Hydrid (hier nicht eingezeichnet), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: vor Wasserstoffbeladung; Probenmaterial: 10 μ m dicke Folie). Unterbrochene Linien: Fortsetzung der gemessenen M_s - T -Kurven bis zum Curie-Punkt von NiCr4 bei 420 K (nach /49/).

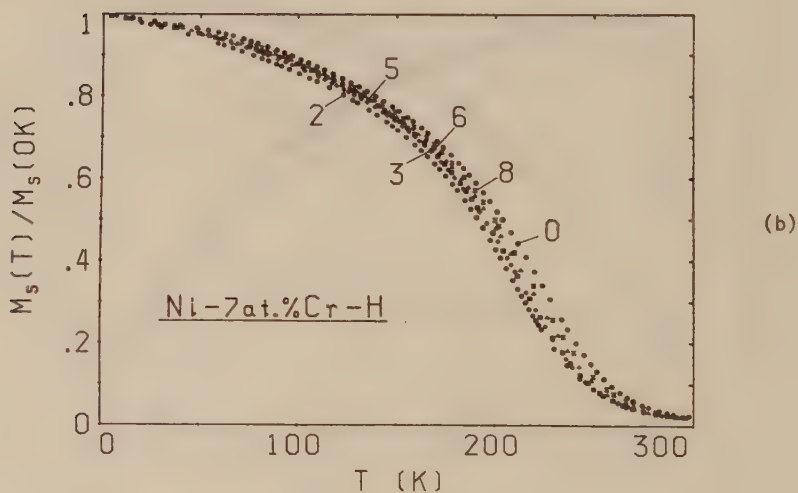
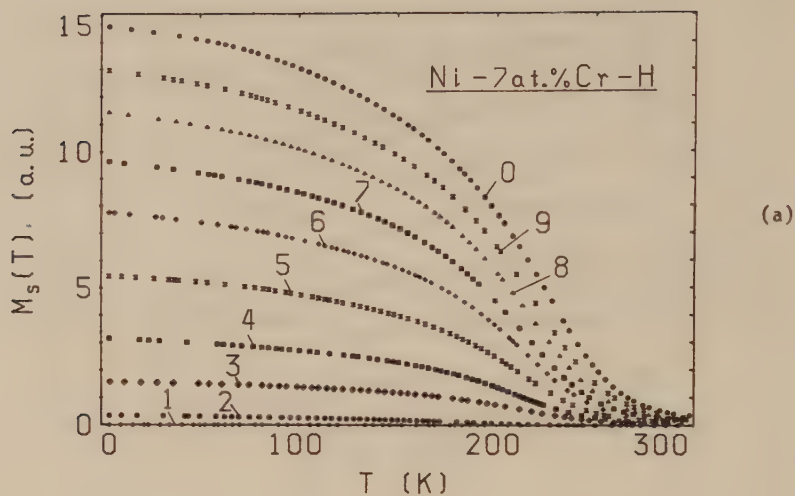


Abb. 6.11. M_s - T -Kurvenschar, gemessen in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzerersetzung (Kurven 2-9 und 0) von anfangs nicht-ferromagnetischem NiCr7-Hydrid (Kurve 1), (a) in beliebigen Einheiten, (b) normiert auf den jeweiligen von 4 K aus extrapolierten Sättigungswert bei 0 K (Kurve 0: wasserstofffreier Zustand; Kurven 1,4,7,9 in (b) nicht eingezeichnet; Probenmaterial: 15 μm dicke Folie).

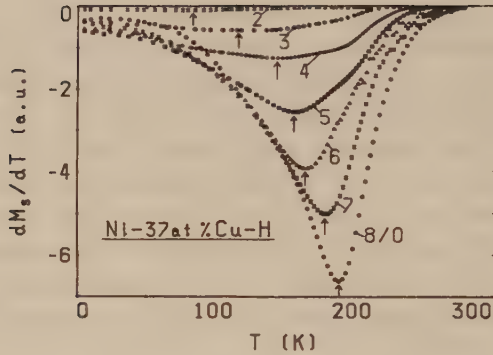
Eine Gegenüberstellung einmal von NiCu40-H (Abb. 6.8) und NiCr7-H (Abb. 6.11) - hier besitzen die Ausgangslegierungen vergleichbare Curie-Temperaturen - und zum anderen von NiCu10-H (Abb. 6.4) und NiCr7-H, wo ein annähernd übereinstimmender Legierungsgrad des Ausgangsmaterials vorliegt, macht deutlich, daß die beobachteten wasserstoffbedingten Veränderungen des M_S -T-Verhaltens offensichtlich weniger von der jeweiligen Legierungskomponente als in erster Linie vom Gehalt der Nickelmatrix an Legierungsatomen, d.h. von der Gitterplatzbesetzung, abhängt. Dieser Schlußfolgerung wird in Kap. 7.4 weiter nachgegangen.

Verhalten der Curie-Temperatur:

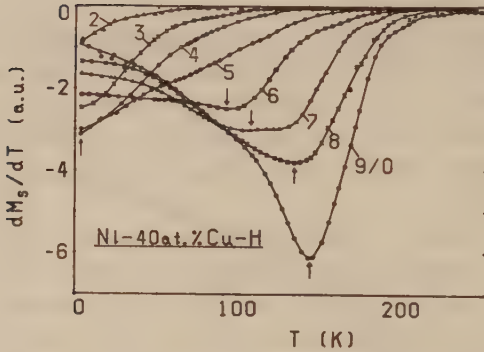
Aus dem in den Abbildungen 6.4 - 6.11 wiedergegebenen M_S -T-Verhalten ist zu schließen, daß beim Wiedererstehen des Ferromagnetismus in den Proben zunächst eine je nach Legierung unterschiedlich stark erniedrigte Curie-Temperatur T_C vorliegt, die dann mit fortschreiten-dem Hydridabbau ansteigt bis hin wieder zu dem Wert des wasserstofffreien Materials.

Dies soll durch Abb. 6.12 deutlich gemacht werden, in der für NiCu37-H, NiCu40-H und NiCr7-H die Ergebnisse einer Auswertung der entsprechenden M_S -T-Kurvenfelder im Hinblick auf die Bestimmung der jeweiligen Curie-Temperaturen wiedergegeben sind. Wegen des je nach Legierung und Zersetzungsstadium des entsprechenden Hydrids unterschiedlich breiten M_S -T-Auslaufs (Curie-Gebiet) ist die Bestimmung der Curie-Temperaturen unmittelbar aus den M_S -T-Kurven mit entsprechenden Unsicherheiten verbunden. Es wurden deshalb hier die durch Differentiation gewonnenen Steigungen der gemessenen M_S -T-Kurven, dM_S/dT , als Funktion der Temperatur aufgetragen und als T_C -Indikator - nach einem bekannten Verfahren /46/ - einheitlich die Temperatur des steilsten Magnetisierungsabfalls in der jeweiligen M_S -T-Kurve gewählt (in Abb. 6.12 jeweils durch einen Pfeil markiert). Mit dieser Verfahrensweise kann durch Festlegen einer "mittleren" Curie-Temperatur vor allem die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen hinreichend gewährleistet werden.

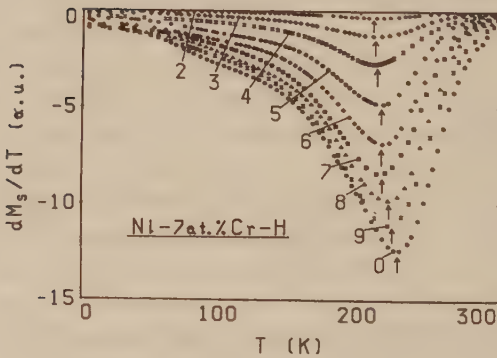
Für den deutlichen Anstieg der Curie-Temperatur im Verlauf der Hydridersetzung vor allem bei den Systemen mit höherem Cu-Gehalt kommen folgende Ursachen in Frage:



(a)



(b)



(c)

Abb. 6.12. Ableitung der M_s -T-Kurven in den Abbildungen 6.7, 6.8 und 6.11 nach der Temperatur (die Kurvenparameter korrespondieren jeweils). Die Pfeile markieren den Ort des steilsten Magnetisierungsabfalls als Maß für die jeweilige Curie-Temperatur. (Kurve 1 ist jeweils nicht eingezeichnet.)

- i) Infolge einer möglicherweise inhomogenen Verteilung der Cu-Konzentration im Probenmaterial könnte der Wasserstoff aus Cu-reichen Gebieten mit tieferem Curie-Punkt schneller desorbieren und so eine scheinbare T_C -Verschiebung bewirken /91/. Diese Überlegung stützt sich auf den Befund, daß der Wasserstoff von Ni-Cu-Legierungen um so leichter aufgenommen wird und bei der Hydridzerersetzung um so schneller desorbiert, je größer der Cu-Gehalt ist.

Abgesehen davon, daß im vorliegenden Fall zur Erklärung von Curie-Temperatur-Verschiebungen von mehr als 100 K, wie sie in Abb. 6.12 zu sehen sind, ungewöhnlich breite Cu-Konzentrationsverteilungen vorliegen müßten, spricht vor allem die auffallende Ähnlichkeit der M_S -T-Kurvenbilder für Hydridzerersetzung und Hydridbildung im Fall des NiCu40-H (vgl. Abb. 6.3) gegen eine solche Deutung: bei der Wasserstoffbeladung müßten dann nach dem Superpositionsprinzip für M_S -T-Kurven - anders als dies Abb. 6.3 zeigt - zuerst die tieferen Curie-Temperaturen verschwinden.

- ii) Der beobachtete T_C -Anstieg könnte auf dem Größenwachstum "kleiner Teilchen" in der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix beruhen, für deren Auftreten bei der Zersetzung von Nickelhydrid vor allem in der Anfangsphase experimentelle Hinweise gegeben sind /24,25/. Im vorliegenden Fall etwa des NiCu40-H scheidet aber diese Möglichkeit als Ursache weitgehend aus, da es hier auch in fortgeschrittenen Stadien der Hydridzerersetzung noch zu T_C -Verschiebungen kommt. Außerdem spricht hier die Ähnlichkeit mit dem beim Beladungsvorgang erhaltenen M_S -T-Kurvenbild dagegen. Dort sind durch "kleine Teilchen" hervorgerufene Effekte - wie eingangs dargelegt wurde - erst in der Nähe vollständiger Beladung der Probe möglich.

- iii) Innerhalb der Probe könnte eine inhomogene Verteilung des Wasserstoffs vorliegen, die je nach Ausgangslegierung und Zersetzungsstadium des jeweiligen Hydrids verschieden ist. Dies würde auch die teilweise stark abgeflachten M_S -T-Kurvenformen erklären, die darauf hinweisen, daß keine jeweils für die ganze Probe repräsentative Curie-Temperatur vorliegt. Ein ganz analoges Bild im Sinne einer Entkrümmung der M_S -T-Kurve ist als typischer Legierungseffekt auch

von gewöhnlichen Legierungssystemen her bekannt und wird dort ebenfalls auf eine inhomogene Konzentrationsverteilung der Legierungskomponenten zurückgeführt (z.B. /45/). Dieser Deutung liegt das Superpositionsprinzip für M_S -T-Kurven sowie der Befund zugrunde, daß beim Einbau von Fremdatomen in das Gitter eines ferromagnetischen Kristalls magnetisches Moment und Curie-Temperatur erniedrigt werden /47/.

Bei dieser Deutung sind demnach die bei der Hydridersetzung auftretenden wasserstoffbedingten Änderungen des M_S -T-Kurvenverlaufs - in Analogie zu Überlegungen, wie sie im Zusammenhang mit Ausscheidungsprozessen bei herkömmlichen Legierungen eine Rolle spielen - als die Folge einer Überlagerung der M_S -T-Kurven von Gebieten innerhalb der Probe mit jeweils unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen zu betrachten. (Dabei ist im Einzelfall ein begrenzter Einfluß gemäß i) oder ii) nicht völlig auszuschließen.)

Diese Schlußfolgerung wird durch das vorliegende Meßmaterial hinreichend gestützt und wird in Kap. 7 ausführlicher diskutiert.

Es ist naheliegend in diesem Sinne auch die Stufen im M_S -T-Verlauf zu deuten, die bei einer NiCu_{23,6}-H-Probe (s. Abb. 6.5) in frühen Stadien des Hydridabbaus im Temperaturbereich zwischen 100 K und 200 K auftreten. Diese Stufen verlieren während der weiteren Hydridersetzung rasch an Kontur und verschwinden bei Überschreiten von etwa 10 % wiedergekehrter Magnetisierung schließlich völlig.

Das Auftreten ähnlicher M_S -T-Kurvenformen wurde auch in vorangegangenen Untersuchungen während der Hydridersetzung beobachtet /37,41,81/. Ein solcher stufenförmiger M_S -T-Verlauf weist wiederum auf unterschiedliche Curie-Temperaturen innerhalb der Probe hin und ist allgemein typisch für Legierungen mit uneinheitlichem (heterogenem) Aufbau /45/.

Da die im vorliegenden Fall an der NiCu_{23,6}-H-Probe beobachteten M_S -T-Stufen nicht immer auftreten, müssen sie auf die individuelle metallurgische Beschaffenheit dieser speziellen Probe zurückgeführt werden. Möglichen Ursachen wird in Kap. 7.4 nachgegangen.

6.2 Diskussion der Meßergebnisse bei der Hydridzersetzung

Die an den vorliegenden Me-H-Systemen während der Hydridzersetzung gemessenen M_s -T-Kurvenfelder zeigen ein Erscheinungsbild, wie es auch für ausscheidungs-fähige herkömmliche Legierungen typisch ist /43,44,52,53,62,82-84/. Diese sich hier abzeichnende Verwandtschaft von Hydridzersetzung und Ausscheidungsprozessen in herkömmlichen Legierungen legt es nahe zu prüfen, ob sich aus den im herkömmlichen Fall gefundenen Zusammenhängen zwischen magnetischem Verhalten und dem Verlauf des jeweiligen Ausscheidungs-vorgangs Aufschlüsse über die Hydridzersetzung in diesen Me-H-Systemen ergeben, aus denen dann auch Schlußfolgerungen im Hinblick auf die Hydridbildung gezogen werden können.

Hierzu soll zunächst kurz die Analogie von Ausscheidungs-vorgang in herkömmlichen Legierungen /89,90/ und Hydridzersetzung in den vorliegenden Me-H-Systemen aufgezeigt werden.

Eine Ausscheidung kann nur in einem mehrkomponentigen Stoffsystem mit begrenzter Mischbarkeit stattfinden, und zwar dann, wenn der den jeweils herrschenden Bedingungen (Druck, Temperatur) entsprechende, aus dem Zustandsdiagramm des betreffenden Stoffsystems abzulesende Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist. Dies ist etwa der Fall, wenn ein im Gleichgewicht befindlicher homogener Mischkristall auf eine tiefere Temperatur abgeschreckt und dabei die der jeweiligen Zusammensetzung entsprechende Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Im allgemeinen wird dann der Mischkristall bei einer daran anschließenden Wärmebehandlung ("Anlassen") allmählich aus seinem jetzt übersättigten Zustand unter Ausscheidung einer zweiten Phase mit von der ersten verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlicher Gitterkonstante in den neuen Gleichgewichtszustand übergehen. Im Laufe dieses Entmischungsvorganges kann es dabei zur Ausbildung von (verschieden langlebigen) Zwischenzuständen mit zunehmend geringerem Übersättigungsgrad kommen, mit deren Auftreten häufig wertvolle Eigenschaftsänderungen verbunden sind.

Im Fall der vorliegenden Me-H-Systeme, die bei Prozessen der

Hydridbildung und des Hydridabbaus wie ein binäres System zu behandeln sind, liegt bei Raumtemperatur nur im Wasserstoffgas-Hochdruck ein stabiler Gleichgewichtszustand vor /8/. Nach Wegnahme des hohen Druckes setzt die Hydridersetzung ein; hierin drückt sich das Bestreben des Systems aus, einen den neuen Bedingungen entsprechenden Zustand kleinster freier Enthalpie zu erreichen.

In der Folge kommt es wegen der auch bei Raumtemperatur bereits großen Beweglichkeit des Wasserstoffs im Metallgitter letztlich zu einer vollständigen Entmischung von Wasserstoff und Wirtsmetallmatrix. Dabei entstehen - einem Ausscheidungsvorgang entsprechend - an zahlreichen Stellen in der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix (β -Phase) zunächst Keime der wasserstoffarmen α -Phase, die an der deutlich geringeren Gitterkonstanten (6% bei Ni-H /10/) kenntlich ist, und schließlich des wieder wasserstofffreien, ferromagnetischen Wirtsmetalls /24/. Durch das Größenwachstum dieser Keime wird im weiteren Verlauf der Hydridersetzung letztlich im gesamten Wirtsgitter der wasserstofffreie Zustand erreicht. Dabei sei festgehalten, daß die Diffusion des Wasserstoffs dem Hydridabbau ausscheidungsähnlichen Charakter verleiht. (Bei Temperaturen unterhalb von 240 K ist die Hydridphase bei Normaldruck ebenfalls nicht im Gleichgewicht aber stabil im Sinne verschwindender Diffusion.)

Bei diesem Entmischungsvorgang werden Stadien fortschreitender Hydridersetzung durchlaufen, die in ihrem magnetischen Erscheinungsbild in der oben beschriebenen Weise von dem des wasserstofffreien Materials abweichen.

Bei Ausscheidungsvorgängen in herkömmlichen Legierungssystemen konnte anhand solcher Abweichungen im magnetischen Verhalten auf zwei unterschiedliche Ausscheidungsformen geschlossen werden, wie vor allem GERLACH bei den Systemen Ni-Be /43/ und Ni-Au /44/ gezeigt hat:

Nach /43,51/ sowie /48,86,87/ wird eine Ausscheidung 'homogen' genannt, wenn im Verlauf des Entmischungsvorganges eine kontinuierliche Verarmung des instabilen übersättigten Mischkristalls an der zulegierten Komponente stattfindet. Bei einer ferromagnetischen Legierung macht sich dies in einer stetigen Verschiebung des Curie-Punkts der übersättigten Ausgangsphase bemerkbar (wie z.B. bei Ni-Be /43/). Er-

folgt diese Verarmung im ganzen Kristall gleichmäßig, so daß auch in den durchlaufenen Zwischenzuständen stets eine einheitliche Konzentration vorliegt, so handelt es sich um eine 'einheitliche' Ausscheidung.

Bei der 'heterogenen' Ausscheidung treten der übersättigte Mischkristall und die stabile ausgeschiedene Endphase gleichzeitig nebeneinander auf, wobei sich während der Ausscheidung in erster Linie die Menge, nicht dagegen die Zusammensetzung der Ausgangsphase ändert. Sind übersättigter Ausgangszustand und ausgeschiedene Phase beide ferromagnetisch, so tauchen hier in der resultierenden M_s -T-Kurve zwei verschiedene Curie-Punkte auf, deren Lage auf der Temperaturachse sich im Verlauf der Ausscheidung nicht ändert (wie z.B. bei Ni-Au /44/). Meist treten die beiden Ausscheidungsformen nicht rein auf, sondern es kommt im allgemeinen zu einer Überlagerung von beiden, wobei je nach Einzelfall die eine oder die andere Form überwiegt.

Die für diese Ausscheidungsformen typischen Merkmale können nun den vorliegenden Meßergebnissen zufolge auch im M_s -T-Verhalten der hier untersuchten Me-H-Systeme bei der Hydridersetzung wiedergefunden werden:

Bei niedrigem Legierungsgrad des Ausgangsmaterials - hier soll als repräsentatives Beispiel NiCr7-H, Abb. 6.11, betrachtet werden - tritt unmittelbar nach Beginn der Hydridersetzung bereits wieder annähernd die Curie-Temperatur des wasserstofffreien Wirtsmetalls auf. In Verbindung mit der Formtreue der M_s -T-Kurven in den einzelnen Zerstellungsstadien bis hin zum vollständig wasserstofffreien Zustand entspricht dies dem Bild, das bei der heterogenen Ausscheidung - z.B. bei Ni-Au /44/ - erhalten wird. Eine weitere Curie-Temperatur und damit der etwa für Ni-Au charakteristische stufenförmige M_s -T-Verlauf kann hier nicht auftreten, da die Hydridphase nicht-ferromagnetisch ist.

Auf einen zusätzlichen homogenen Anteil beim Abbau der Hydridphase kann aufgrund der (hier allerdings nur geringfügigen) Verschiebung der Curie-Temperatur geschlossen werden, d.h. neben dem wasserstofffreien Wirtsmetall erscheinen zunächst offenbar auch noch wasserstoffarme Gebiete, die dann erst im Zuge der weiteren Wasserstoffdesorption in den wasserstofffreien Zustand übergehen.

Mit zunehmendem Legierungsgrad der Metallmatrix (s. Abb. 6.6-6.8) tritt die primäre (heterogene) Bildung des jeweiligen an der Curie-Temperatur nachweisbaren wasserstofffreien Wirtsmetalls mehr und mehr zurück und es überwiegt zunehmend der (homogene) Abbau der Hydridphase, der durch eine eher gleichmäßige Abnahme der Wasserstoffkonzentration in der gesamten Probe gekennzeichnet ist. Dies wird aus dem allmählichen Ansteigen der anfangs erniedrigten mittleren Curie-Temperatur bis hin zu dem Wert der entsprechenden wasserstofffreien Legierung deutlich. Die Hydridzerersetzung in den Systemen mit hohem Legierungsgrad des Ausgangsmaterials zeigt dann einen ausgesprochen homogenen Charakter.

Der besonders in frühen Hydrid-Zeretzungsstadien stark abgeflachte M_s -T-Kurvenverlauf weist auf ein praktisch kontinuierliches Spektrum von Curie-Punkten und somit auf eine entsprechend kontinuierliche Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs in der Probe hin*. Der Abbau der Hydridphase erfolgt hier also in dem oben dargelegten Sinn "uneinheitlich-homogen".

Ein ähnliches magnetisches Verhalten ist beim Anlassen von übersättigten Ni-Be-Legierungen vor allem bei höheren Anlaßtemperaturen zu beobachten /43/.

Im vorliegenden Fall ist der magnetische Befund in Einklang mit Messungen des elektrischen Widerstands bei der Hydridzersetzung in NiCu35-H und NiCu40-H /91/, die ebenfalls eine kontinuierliche Folge verschiedener Curie-Temperaturen in den einzelnen Zeretzungsstadien sowie einen auch größenordnungsmäßig übereinstimmenden Anstieg der mittleren Curie-Temperatur im Zuge der Wasserstoffdesorption belegen.

Das oben dargelegte, je nach Legierungsgrad unterschiedliche magnetische Erscheinungsbild findet im übrigen eine Entsprechung in

* Rückschlüsse auf die räumliche Verteilung des Wasserstoffs innerhalb der Probe sind hieraus nicht möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, daß sich bei der Wasserstoffdesorption den lokal bedingten Konzentrationsverhältnissen in den einzelnen Kristalliten der polykristallinen Proben ein Konzentrationsgradient zu den Probenoberflächen hin überlagert.

früheren Gitterkonstantenmessungen /10,39/ an diesen Me-H-Systemen. Danach tritt das Wirtsmetall bzw. die wasserstoffarme α -Phase im Fall von Nickel und Ni-Legierungen mit geringem Cu- bzw. Cr-Gehalt sehr bald nach Beginn der Hydridersetzung, bei höheren Cu-Gehalten dagegen erst in immer späteren Zersetzungsstadien in Erscheinung; auch dies deutet auf einen zunehmend homogenen Hydridabbau im Sinne einer gleichmäßigeren Verringerung der Wasserstoffkonzentration im gesamten Probenvolumen hin.

Im nächsten Abschnitt wird ein Verfahren dargelegt, das hier erstmals auf Me-H-Systeme angewandt wird und das es gestattet, durch numerische Analyse der gemessenen M_s -T-Kurven die Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs, d.h. die Mengenanteile aller zur Magnetisierung beitragenden Gebiete mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen, zu bestimmen.

7. Magnetothermische Analyse der M_S -T-Kurven

Den im vorigen Abschnitt diskutierten Meßergebnissen zufolge sind die Formänderungen des M_S -T-Kurvenverlaufs bei der Hydridzersetzung durch die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse des Wasserstoffs in den einzelnen Zersetzungsstadien bedingt. Dabei ist nach dem Gesagten von praktisch kontinuierlichen Verteilungen der Wasserstoffkonzentration auszugehen, die sich bei den einzelnen Systemen offensichtlich über verschieden breite Konzentrationsbereiche erstrecken.

Da die M_S -T-Kurve der Probe somit aus der Überlagerung der M_S -T-Kurven von Gebieten mit jeweils unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen resultiert, müssen sich umgekehrt - entsprechend dem Vorgehen bei herkömmlichen Legierungen - aus dem Temperaturverlauf der Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$ Aufschlüsse über die Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs im betreffenden Zersetzungsstadium ergeben.

Für eine diesbezügliche Auswertung des M_S -T-Kurvenverlaufs wurde die Methode der 'magnetothermischen Analyse' /49/, die auf GERLACH zurückgeht /43,51/ und bisher vor allem zur Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen in herkömmlichen Legierungssystemen (Ni-Cu /52,92/, Ni-Zn /53/, Fe-Si /93/, Ni-Be /94/) angewandt wurde, auf ferromagnetische Me-H-Systeme übertragen.

7.1 Grundlagen der magnetothermischen Analyse

Bei dieser Methode nützt man aus, daß der Temperaturverlauf der Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$ von nichteinheitlichen (heterogenen) Legierungen mit mehreren ferromagnetischen Phasen aus der ungestörten Superposition der unterschiedlichen M_S -T-Abhängigkeiten der einzelnen Phasen resultiert. Weiter wird bei dieser Methode davon ausgegangen, daß sich die verschiedenen M_S -T-Kurven einheitlicher (homogener) ferromagnetischer Systeme durch Reduktion der Magnetisierung $M_S(T)$ mit dem Wert $M_S(0K)$ und der Temperatur T mit der Curie-Temperatur T_C ineinander transformieren lassen, so daß man in der reduzierten Darstellung

$$(7.1) \quad M_S(T)/M_S(0K) = f(T/T_C)$$

für alle diese Systeme praktisch den gleichen Kurvenverlauf erhält ('reduzierte Normalkurve') /43,50-53/.

Ein solcher universeller Zusammenhang kann aus theoretischen Überlegungen abgeleitet werden (s. z.B. /45/) und wurde an verschiedenen Nickellegierungen experimentell bestätigt /43,52,53/ (s. hierzu auch /92,95/).

Der gemessene M_S -T-Kurvenverlauf eines aus mehreren ferromagnetischen Phasen zusammengesetzten Systems ergibt sich somit aus der Überlagerung von geometrisch ähnlichen M_S -T-Kurven, die sich lediglich durch eine gemäß der Zusammensetzung der einzelnen Phasen jeweils erniedrigte Magnetisierung $M_S(OK)$ und eine entsprechend erniedrigte Curie-Temperatur unterscheiden. Hierbei wurde speziell bei Nickellegerungen für eine Reihe von (nicht-ferromagnetischen) Legierungspartnern in guter Näherung eine lineare Abnahme des magnetischen Moments und der Curie-Temperatur mit zunehmendem Gehalt der zulegierten Komponente gefunden /47/.

Die jeder einzelnen Phase zugehörige Teilkurve ist nach Gl. (7.1) vollständig bestimmt, wenn die jeweilige Curie-Temperatur (etwa aus dem M_S -T-Kurvenbild des Gesamtsystems) und zusätzlich ein bei einer beliebigen Temperatur T gemessener Magnetisierungswert $M_S(T)$ daraus bekannt sind. In diesem Fall läßt sich dann die resultierende M_S -T-Kurve des zusammengesetzten Systems in solche Teilkurven zerlegen, wobei die Mengenanteile der am Gesamtsystem beteiligten Phasen ermittelt werden können.

Das prinzipielle Vorgehen bei der magnetothermischen Analyse zeigt folgendes Beispiel:

In Abb. 7.1 ist die schematisierte M_S -T-Kurve einer uneinheitlichen (binären) Legierung dargestellt, die aus drei homogenen ferromagnetischen Phasen a, b, c mit hinreichend verschiedener Zusammensetzung aufgebaut sein möge (was sich in dem stufenförmigen M_S -T-Verlauf ausdrückt). Ziel der magnetothermischen Analyse ist die Bestimmung der relativen Anteile w_a , w_b , w_c dieser Phasen am Gesamtsystem.

Die bei einer beliebigen Temperatur T gemessene Gesamtmagnetisierung des Systems $M_S(T)$ ergibt sich aus der Summe der Magnetisierungsbeiträge der drei Phasen:

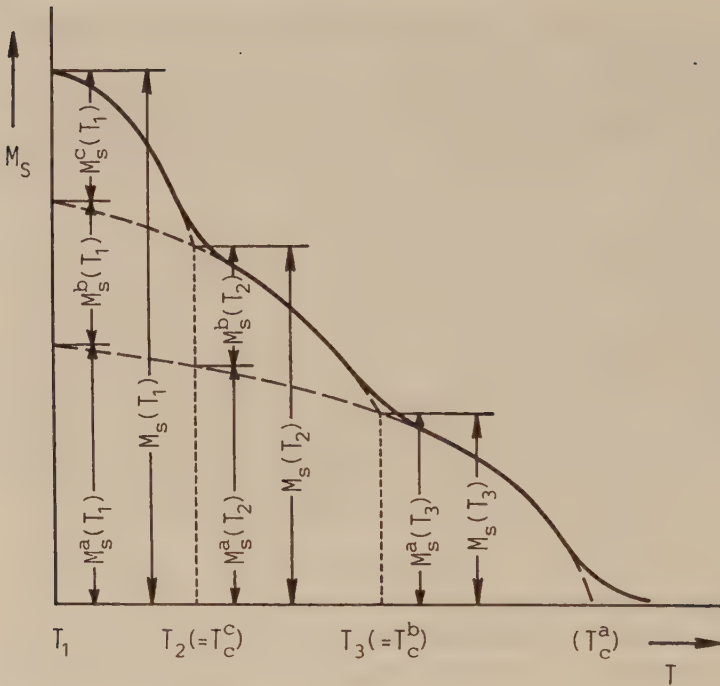


Abb. 7.1. Schematisierter M_S - T -Kurvenverlauf einer heterogenen Legierung mit drei homogenen ferromagnetischen Phasen (nach /49/). (Erläuterungen s. Text.)

$$(7.2) \quad M_S(T) = M_S^a(T) + M_S^b(T) + M_S^c(T).$$

Wendet man (7.1) auf jede einzelne Phase an, so erhält man:

$$(7.3) \quad M_S(T) = M_S^a(OK)f(T/T_C^a) + M_S^b(OK)f(T/T_C^b) + M_S^c(OK)f(T/T_C^c).$$

Die Curie-Temperaturen T_C^a , T_C^b , T_C^c , aus denen die Zusammensetzung der einzelnen Phasen bestimmt werden kann, sind hier der Meßkurve (s. Abb. 7.1) zu entnehmen.

Wird die Magnetisierung des Gesamtsystems bei drei verschiedenen

Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 gemessen, so lassen sich analog zu (7.3) drei Bestimmungsgleichungen für die unbekannten Magnetisierungswerte $M_S^a(OK)$, $M_S^b(OK)$, $M_S^c(OK)$ aufstellen, die sich nach Maßgabe der im Gesamtsystem tatsächlich enthaltenen Mengen der einzelnen Phasen ergeben. Das so erhaltene System gekoppelter Gleichungen kann durch geschickte Wahl eines bestimmten Satzes von "Meßtemperaturen", wie er etwa für den hier diskutierten Fall in Abb. 7.1 gezeigt ist, vereinfacht werden. Dabei ist so zu verfahren, daß ein geeigneter Satz von Temperaturen vorgegeben wird und die zugehörigen Magnetisierungswerte durch Interpolation aus der gemessenen M_S -T-Kurve bestimmt werden.

Im vorliegenden Beispiel bedeutet dies:

$$M_S(T_1=OK) = M_S^a(OK) + M_S^b(OK) + M_S^c(OK)$$

$$M_S(T_2) = M_S^a(OK) f(T_2/T_C^a) + M_S^b(OK) f(T_2/T_C^b)$$

$$M_S(T_3) = M_S^a(OK) f(T_3/T_C^a).$$

Hieraus können die unbekannten Größen $M_S^a(OK)$, $M_S^b(OK)$, $M_S^c(OK)$ unmittelbar ausgerechnet werden (die somit jeweils in denselben Einheiten vorliegen, wie die gemessenen Magnetisierungswerte).

Die gesuchten relativen Mengenanteile w_a , w_b , w_c der am Gesamtsystem beteiligten ferromagnetischen Phasen ergeben sich schließlich aus:

$$w_a = M_S^a(OK)/M_O^a; \quad w_b = M_S^b(OK)/M_O^b; \quad w_c = M_S^c(OK)/M_O^c,$$

wobei die Größen M_O^j ($j=a,b,c$) diejenigen Magnetisierungswerte sind, die man messen würde, wenn die ganze Probe aus der jeweiligen homogenen Phase j bestünde, und die sich aus dem (als bekannt vorausgesetzten) Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Konzentration der zulegierten Komponente berechnen lassen.

Ein möglicherweise vorhandener nichtferromagnetischer Anteil am Gesamtsystem ergibt sich pauschal zu $w_d = 1 - (w_a + w_b + w_c)$.

Dieses Verfahren kann auf Systeme mit N verschiedenen ferromagnetischen Phasen ausgedehnt und schließlich im Hinblick auf solche

heterogenen Systeme verallgemeinert werden, die eine innerhalb eines endlichen Konzentrationsbereichs $c_{\min}, c_{\max}$ kontinuierliche Konzentrationsverteilung der zulegierten Komponente aufweisen /52,53,94/, wie dies etwa den Meßergebnissen zufolge bei den vorliegenden Me-H-Systemen in Bezug auf den Wasserstoff der Fall ist.

7.2 Übertragung des Verfahrens auf Me-H-Systeme

Der an dem vorangegangenen Beispiel erläuterte Formalismus soll nun auf Me-H-Systeme übertragen und im vorliegenden Fall zur magnetothermischen Analyse der M_S -T-Kurven in sukzessiven Hydridzersetzungsstadien herangezogen werden*.

Als "Normalkurve" wird hier jeweils die M_S -T-Kurve der betreffenden Probe im wasserstofffreien Zustand zugrundegelegt, und zwar im reduzierten Maßstab, d.h. nach Normierung der Magnetisierung auf den (von 4 K aus) extrapolierten Wert $M_S(0K)$ und der Temperatur auf die ebenfalls der Meßkurve zu entnehmende Curie-Temperatur. Die bei der Hydridzersetzung in dieser Probe auftretenden unterschiedlichen M_S -T-Kurvenformen können dann auf die so definierte Normkurve bezogen werden.

Wie erwähnt sind die in verschiedenen Zersetzungsstadien erhaltenen wasserstoffbedingten Formänderungen der M_S -T-Kurven als Ergebnis einer Superposition der Teilkurven von Gebieten mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen zu betrachten. Entsprechend dem Vorgehen bei herkömmlichen Legierungssystemen /43,52,53/ wird dabei Gebieten innerhalb der Probe mit übereinstimmender Wasserstoffkonzentration eine eigene M_S -T-Kurve zugeordnet.

Diese Teilkurven können aufgrund folgender Annahmen ermittelt werden:

- 1) Die M_S -T-Kurven aller homogenen Gebiete unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration besitzen in der reduzierten Darstellung nach Gl.

* Legierungshydride werden bei Prozessen der Hydridbildung und des Hydridabbaus wie ein binäres System behandelt.

(7.1) den gleichen Kurvenverlauf wie die "reduzierte Normalkurve", die von der betreffenden Probe im wasserstofffreien Zustand erhalten wird.

- 2) Analog zu einer Reihe herkömmlicher Legierungen des Nickels mit nicht-ferromagnetischen Komponenten /47/ besteht auch bei den vorliegenden Me-H-Systemen ein linearer Zusammenhang zwischen abnehmender Sättigungsmagnetisierung M_s bzw. Curie-Temperatur T_c und steigender Wasserstoffkonzentration.

Was die Zulässigkeit dieser Annahmen im vorliegenden Fall betrifft, so ist festzuhalten, daß sich der Wasserstoff in Me-H-Systemen hinsichtlich der Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des Wirtsmetalls grundsätzlich wie ein gewöhnlicher metallischer Legierungspartner verhält (s. z.B. /1/). Die bisherigen experimentellen Befunde /24,10,16,39/ zeigen, daß dies speziell auch für die wasserstoffbedingten Änderungen des magnetischen Verhaltens von Nickel sowie von Ni-Cu- und Ni-Cr-Legierungen gilt.

Dies kann aufgrund theoretischer Überlegungen verstanden werden, mit denen sich insbesondere auch die oben gemachten Annahmen begründen lassen:

Bei herkömmlichen Legierungen des Nickels (z.B. mit Cu) wird das magnetische Moment (von $0,6 \mu_B$ pro Ni-Atom) vielfach in guter Näherung proportional zu der Anzahl der Valenzelektronen des zulegierten Fremdatoms reduziert, woraus der oben erwähnte lineare Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und der Konzentration der zulegierten Komponente resultiert /47/. Eine Erklärung hierfür wird im Rahmen des 'rigid-band'-Modells mit der sukzessiven Auffüllung der Lücken im 3d-Band des Nickels gegeben /18/.

Dieses Modell ist aber den bisherigen Erkenntnissen zufolge auch im Fall der hier diskutierten Me-H-Systeme in guter Näherung anwendbar. So sollte nach diesem Modell etwa das magnetische Moment des Nickels durch Zulegieren von 60 % eines einwertigen Elements - wie beispielsweise H - verschwinden, was im System Ni-H auch tatsächlich beobachtet wird /3,14,15/.

Eine eigens dieser Frage gewidmete Untersuchung, auf die in Kap.

8 näher eingegangen wird, erbrachte ferner den Befund, daß im System Ni-Cu-H die je nach Cu-Gehalt verbliebenen d-Lücken proportional zur eingelagerten Wasserstoffmenge aufgefüllt werden, woraus eine entsprechende Absättigung des magnetischen Moments resultiert (s. auch /35,36,10/). Aus diesen Messungen wird insbesondere die Äquivalenz von Wasserstoff und Kupfer im Hinblick auf die Beeinflussung des magnetischen Moments des Nickels deutlich, wobei es offensichtlich ohne Belang ist, daß der Wasserstoff - anders als das substitutiv eingebaute Kupfer - interstitiell eingelagert wird.

Ein analoger Einfluß des Wasserstoffs auf das magnetische Moment von Ni-Cr-Legierungen mit geringer Cr-Konzentration (bis 7 at.%) zeigt sich in /39/.

Weitere theoretische Überlegungen sowie Meßergebnisse, die die oben gemachten Annahmen stützen, sind in /17/ zusammengefaßt. So zeigt sich z.B. im Fall des NiCu40-H mit zunehmender Wasserstoffkonzentration eine lineare Abnahme der Curie-Temperatur oder bei NiCr5-H eine solche des magnetischen Moments /17/.

Den oben gemachten Annahmen gemäß lassen sich somit die verschiedenen M_s -T-Kurven der Gebiete unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe aus der zugehörigen "reduzierten Normalkurve" mit einer nach Maßgabe der jeweiligen Wasserstoffkonzentration verringerten Magnetisierung $M_s(OK)$ und einer entsprechend erniedrigten Curie-Temperatur T_c berechnen.

Die von einer wasserstoffbeladenen Probe etwa in einem bestimmten Stadium der Hydridersetzung erhaltene M_s -T-Kurve kann folglich dem oben gezeigten Beispiel entsprechend in solche Teilkurven zerlegt und daraus die vorliegende Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs, d.h. die relativen Anteile derjenigen Gebiete an der Probe mit jeweils übereinstimmender Wasserstoffkonzentration, ermittelt werden - wie dies analog bei herkömmlichen Legierungen durchgeführt wurde /52,53,94/.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich bei einer kontinuierlichen Konzentrationsverteilung wie im vorliegenden Fall die Gesamtmagnetisierung der betreffenden Probe aus der Integration der verschiedenen, von der lokalen Wasserstoffkonzentration abhängenden Magnetisierungs-

beiträge ergibt. Diese Integration ist über den Konzentrationsbereich $c_{\min} \cdot c_{\max}$ auszuführen, über den sich die Konzentrationsverteilung erstreckt.

Zur numerischen Behandlung dieses Problems mit Hilfe eines Rechners wird der in Frage kommende Konzentrationsbereich $c_{\min} \cdot c_{\max}$ (von dem höchsten in Betracht zu ziehenden Wert $c_{\max}$ ausgehend) in eine endliche Anzahl N gleichbreiter Konzentrationsintervalle Δc aufgeteilt. Dadurch wird die Konzentrationsreihe $c_j = c_{\max} - j \cdot \Delta c$ ($j=1, \dots, N$), also $c_{\max} - \Delta c = c_1, \dots, c_N = c_{\min}$, gewonnen. Auf diese Weise wird das Problem formal auf den oben erwähnten Fall eines Systems mit N verschiedenen ferromagnetischen Phasen zurückgeführt.

Diese N ferromagnetischen "Phasen" werden hier durch diejenigen, jeweils in sich näherungsweise als homogen betrachteten Gebiete in der Probe mit Wasserstoffkonzentrationen aus dem entsprechenden Konzentrationsintervall zwischen c_j und $c_j + \Delta c$ ($j=1, \dots, N$) repräsentiert. Ihr jeweiliger relativer Anteil am Gesamtsystem sei w_j . Die sich aus den Berechnungen ergebenden Verteilungskurven erhalten somit Histogrammcharakter.

Durch den Satz der N Konzentrationen c_j ist wegen der linearen Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Wasserstoffkonzentration ein entsprechender Satz von gleichabständigen T_C^j ($j=1, \dots, N$) festgelegt, wobei dem Konzentrationsintervall bei c_j pauschal die Curie-Temperatur T_C^j zugeordnet wird.

Die bei einer beliebigen Temperatur gemessene Gesamtmagnetisierung $M_S(T)$ setzt sich analog zu Gl. (7.2) aus der Summe der Magnetisierungsbeiträge aller Gebiete unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration c_j ($j=1, \dots, N$) zusammen:

$$M_S(T) = \sum_{j=1}^N M_O^j f(T/T_C^j) w_j .$$

M_O^j ist jetzt diejenige Magnetisierung (bei OK), die man erhielte, wenn die gesamte Probe homogen die Konzentration c_j besäße, und die sich aus dem linearen Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Wasserstoffkonzentration berechnen läßt (s. Kap. 7.3 und Abb. 7.2).

Die weitere Aufgabe besteht nun darin, die Gewichte w_j auszurechnen und daraus die Wasserstoff-Konzentrationsverteilung zu ermitteln.

Hierzu wird – analog zum oben gezeigten Beispiel – der gemessenen M_S -T-Kurve bei N verschiedenen Temperaturen T_i die Sättigungsmagnetisierung $M_S(T_i)$ entnommen und folgendes Gleichungssystem aufgestellt:

$$(7.4) \quad M_S(T_i) = \sum_{j=1}^N M_0^j f(T_i/T_C^j) w_j ; \quad i = 1, \dots, N.$$

Da die konzentrationsabhängigen Curie-Temperaturen T_C^j und Magnetisierungswerte M_0^j sowie die Matrixelemente $f(T_i/T_C^j)$ aus der "reduzierten Normalkurve" der betreffenden Probe bekannt sind, können die Mengenan-teile w_j grundsätzlich bestimmt werden.

Eine wesentliche Vereinfachung des Gleichungssystems erhält man auch hier wieder durch geeignete Wahl der N "Meßtemperaturen" T_i : als besonders günstig erweist sich dabei ein Satz von gleichabständigen Temperaturen T_i , der sich von dem durch die Konzentrationsreihe $c_1, \dots, c_N$ vorgegebenen Satz der Curie-Temperaturen T_C^j ($j=1, \dots, N$) nur insofern unterscheidet, als er um ein $\Delta T = T_C^j - T_C^{j-1}$ zu tieferen Temperaturen hin verschoben ist, d.h. $T_i = T_C^j - \Delta T$ ($i=1, \dots, N$).

Mit dieser Festlegung kann der Magnetisierungszuwachs beim Übergang von einer beliebigen "Meßtemperatur" T_k mit der Magnetisierung $M_S(T_k)$ zur nächstniedrigeren Temperatur T_{k-1} mit $M_S(T_{k-1})$ jeweils allein dem Beitrag des Konzentrationsintervalls bei c_{k-1} gleichgesetzt werden, das bei der "Meßtemperatur" T_{k-1} wegen Unterschreitens der zugehörigen Curie-Temperatur T_C^{k-1} erstmals magnetisch registriert wird. Die Magnetisierungsbeiträge der niedrigeren Konzentrationen zwischen c_k und c_N sind dabei bereits in $M_S(T_k)$ enthalten; alle höheren Konzentrationen treten bei T_{k-1} wegen ihres niedrigeren Curie-Punkts magnetisch noch nicht in Erscheinung.

Die Analyse der M_S -T-Kurve beginnt bei der höchsten "Meßtemperatur" T_N , die um ΔT unterhalb der durch $c_N (=c_{\min})$ festgelegten Curie-Temperatur T_C^N liegt; hier trägt nur das Konzentrationsintervall bei c_N zur gemessenen Magnetisierung bei, da wegen $T_N \geq T_C^j$ ($j=1, \dots, N-1$) die Matrixelemente $f(T_N/T_C^j)$ Null werden. Die letzte Gleichung in (7.4) enthält also nur den unbekannten Mengenanteil w_N .

Anhand des Temperaturverlaufs der Magnetisierung, der durch die

reduzierte Normalkurve (7.1) vorgegebenen ist, läßt sich der Magnetisierungsbeitrag dieses Anteils bei der nächstniedrigeren "Meßtemperatur" T_{N-1} mit Hilfe des Matrixelements $f(T_{N-1}/T_C^N)$ berechnen. Aus der Differenz zum tatsächlich gemessenen Magnetisierungswert $M_s(T_{N-1})$ ergibt sich dann der Beitrag des Probenanteils mit Konzentrationen aus dem nächsten Intervall bei c_{N-1} , dessen (pauschale) Curie-Temperatur T_C^{N-1} beim Übergang von T_N nach T_{N-1} unterschritten wird. Somit enthält die nächste Gleichung in (7.4) neben w_N nur einen weiteren unbekannten Mengenanteil, w_{N-1} , da jetzt gilt: $f(T_{N-1}/T_C^j)=0$ ($j=1, \dots, N-2$).

Hieraus wird deutlich, daß alle Matrixelemente $f(T_i/T_C^j)$ mit $T_i/T_C^j \geq 1$ bzw. $i > j$ verschwinden, die Koeffizientenmatrix des Gleichungssystems (7.4) also Dreiecksform besitzt.

7.3 Praktische Durchführung

Zur Durchführung der magnetothermischen Analyse wurde das in Anhang 7 wiedergegebene Auswerte-Programm erstellt, mit dem diese rechenintensiven Prozeduren an einem Personal Computer (APPLE II) mit einer Speicherkapazität von 48k durchgeführt werden konnten. Die Ordnung N des Gleichungssystems (7.4), die gemäß $N = (c_{\max} - c_{\min})/\Delta c$ durch die Wahl der Konzentrationsintervallbreite Δc vorgegeben ist, wurde einheitlich auf 50 festgelegt. Anhand von Testberechnungen wurde festgestellt, daß das Ergebnis praktisch unabhängig von der gewählten Intervallbreite Δc ist.

Abb. 7.2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Verfahrensweise bei der magnetothermischen Analyse und zeigt die wesentlichen Funktionen des Auswerte-Programms.

Die Reproduzierbarkeit der jeweiligen "Normalkurve" wurde in jedem Fall anhand des M_s -T-Verlaufs der betreffenden Probe im wasserstofffreien Zustand sowohl vor der Wasserstoffbeladung als auch nach vollständiger Desorption des Wasserstoffs geprüft.

Der hier für den Wasserstoff in Frage kommende Konzentrationsbereich wird nach unten einheitlich durch $c_{\min} (= c_N) = 0$ begrenzt (wasserstofffreie Probe); für die obere Grenzkonzentration ist jeweils diejenige Wasserstoffkonzentration $c_H^{\max}$ einzusetzen, die mindestens

Eingabe: $c_H^{\max}$; $M_S(0K)$ bei $c_H=0$; T_C ; Δc ; ΔT

Aufstellen des Satzes der Konzentrationsintervalle

$$c_j = c_H^{\max} - j * \Delta c; j = 1, \dots, N$$

Aufstellen des Satzes der Curie-Temperaturen

$$T_C^j = T_C \left(1 - \frac{c_j}{c_H^{\max}} \right)$$

Aufstellen des Satzes konz.abh. Magnetisierungen bei 0K

$$M_O^j = M_S(0K) \left(1 - \frac{c_j}{c_H^{\max}} \right)$$

Festlegung des Satzes der Meßtemperaturen

$$T_i = T_C^i - \Delta T; i = 1, \dots, N$$

Berechnung der Quotientenmatrix T_i/T_C^j ; $j=1, \dots, N; i=1, \dots, j$

Bestimmung der Matrixelemente $f(T_i/T_C^j)$ aus der Normkurve,
 und der Sättigungswerte $M_S(T_i)$ aus der Meßkurve
 (mit Smoothing - Programm)

Lösen des linearen Gleichungssystems (7.4)

Mengenanteil
$$w_j = \frac{M_S(T_j) - ZS}{M_O^j * f(T_j/T_C^j)}; j = N, \dots, 1$$

mit
$$ZS = \sum_{i=j+1}^N M_O^i * f(T_j/T_C^i) * w_i$$

Abb. 7.2. Formaler Ablauf der magnetothermischen Analyse.

zur Aufhebung des Ferromagnetismus in dem entsprechenden Probenmaterial notwendig ist.

Für die vorliegenden Ni-Cu-H-Systeme kann $c_H^{\max}$ anhand des in Kap. 8 gezeigten Zusammenhangs zwischen magnetischem Moment und Wasserstoffkonzentration oder allgemein aufgrund bandtheoretischer Überlegungen (analog zu /96/) bestimmt werden. Da der jeweilige Absolutwert von $c_H^{\max}$ nicht direkt in die Rechnung eingeht, können auch relative Konzentrationswerte $c_H/c_H^{\max}$ zugrundegelegt werden.

Die Reihe der Magnetisierungswerte M_O^j ($j=N, \dots, 1$) nimmt - ausgehend von M_O^N , der der von 4 K auf 0 K extrapolierten Sättigungsmagnetisierung $M_S(0K)$ der unbeladenen Probe entspricht, gemäß der Beziehung $M_O^j = M_S(0K) (1 - c_j/c_H^{\max})$, $j=N, \dots, 1$, linear mit steigender Wasserstoffkonzentration c_j ab. Da die gemessenen Magnetisierungswerte $M_S(T_i)$ wie auch die M_O^j -Werte somit in denselben apparatespezifischen Einheiten zur Verfügung stehen, sind hier Absolutwerte für die Magnetisierung nicht erforderlich.

Den Satz der konzentrationsabhängigen Curie-Temperaturen T_C^j ($j=1, \dots, N$) erhält man analog aus $T_C^j = T_C^N (1 - c_j/c_H^{\max})$ mit $T_C^N = T_C(c_{\min}=0) = T_C$ entsprechend der Curie-Temperatur der unbeladenen Probe. Obwohl, wie erwähnt, im vorliegenden Fall teilweise gewisse Unsicherheiten in der Bestimmung der Curie-Temperatur vorhanden sind, ist die Genauigkeit doch völlig ausreichend, die grundlegenden Unterschiede zwischen den hier untersuchten Me-H-Systemen hinsichtlich der bei der Hydridzersetzung vorliegenden Wasserstoffkonzentrationsverteilung zu zeigen.

Da das Analyseverfahren sehr empfindlich auf Meßwertstreuungen reagiert, müssen die gemessenen M_S -T-Kurven geglättet werden, bevor aus ihnen die Magnetisierungswerte $M_S(T_i)$ als Eingabe-Daten für das Auswerte-Programm entnommen werden können. Dies geschieht mit Hilfe eines 'Smoothing'-Programms*, das mittels kubischer Splines eine Glättungskurve erstellt, welche die Meßkurve innerhalb einer vorgebbaren

* Das 'Smoothing'-Programm wurde von Herrn Dipl.-Phys. D. Schwarz aus einem Bibliotheksprogramm /97/ in BASIC entwickelt.

maximalen Abweichung bestmöglich annähert. Dieses Programm wurde für den vorliegenden Fall so umgestaltet, daß nach durchgeführter bester Approximation der Meßkurve der Satz der vorgegebenen "Meßtemperaturen" T_i eingelesen, die zugehörigen Magnetisierungswerte $M_s(T_i)$ unmittelbar aus der Glättungskurve durch Interpolation ermittelt und als Eingabe-Datensatz für das Auswerte-Programm abgespeichert werden. Ebenso wird mit dem Satz der T_i/T_C^j ($j=1, \dots, N$; $i=1, \dots, j$) verfahren, um aus der Normalkurve die Matrixelemente $f(T_i/T_C^j)$ für das Gleichungssystem (7.4) zu berechnen.

Der Mengenanteil w derjenigen Probenbereiche, die eine Wasserstoffkonzentration von $c_H^{\max}$ und darüber besitzen und sich daher magnetisch nicht mehr bemerkbar machen, ergibt sich zu $w = 1 - \sum w_j$ ($j=1, \dots, N$).

7.4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden die Ergebnisse der magnetothermischen Analyse diskutiert, die an NiCr7-H (als Repräsentant der niedrigkonzentrierten Legierungen) sowie an NiCu23,6-H, NiCu37-H und NiCu40-H (als Beispiele für die höherprozentigen Legierungen) gewonnen wurden und die in den Abbildungen 7.3-7.5 und 7.8 dargestellt sind. Als Grundlage für die analytischen Berechnungen diente jeweils die während der Hydridzersetzung gemessene M_s -T-Kurvenfolge (s. Abbildungen 6.5, 6.7, 6.8, 6.11), wobei jede für ein bestimmtes Zersetzungsstadium stehende M_s -T-Kurve eine entsprechende Wasserstoff-Konzentrationsverteilungskurve lieferte.

Wegen der aus rechentechnischen Gründen durchgeführten Unterteilung des für den Wasserstoff jeweils in Betracht zu ziehenden Konzentrationsbereichs 0, $c_H^{\max}$ in N diskrete Konzentrationsintervalle Δc erhalten die tatsächlich kontinuierlichen Konzentrationsverteilungskurven Histogrammcharakter, wobei die Schrittweite dieser Histogramme durch die Größe N bestimmt wird. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurde in den Abbildungen 7.3-7.5 und 7.8 eine dreidimensionale Anordnung der Histogramme gewählt, die auch verdeutlichen soll, daß es sich bei den für die Messung willkürlich herausgegriffenen (zeitlich nicht äquidistanten) Wasserstoff-Desorptionsstufen um Momentaufnahmen des tatsächlich kontinuierlich verlaufenden Abbaus der Hydridphase handelt. Die einzelnen Histogramme sind mit Ziffern versehen, die die Zuordnung zu den entsprechenden M_s -T-Kurven ermöglichen.

Die Diagramme sind nun folgendermaßen zu lesen: Histogramm 1 repräsentiert in jedem Fall die vollständig beladene Probe im (nicht-ferromagnetischen) Hydridzustand; während der Hydridzersetzung (in den Diagrammen von hinten nach vorn dargestellt) wird die jeweils wiedergegebene Serie von Zwischenzuständen durchlaufen und letztlich der wasserstofffreie Zustand der betreffenden Probe (ganz vorn) erreicht. Die Histogramme zeigen dabei das in den einzelnen Zersetzungsstadien auftretende Spektrum der Wasserstoffkonzentrationen: aus diesen "Konzentrationspektren" ist für jedes der N Konzentrationsintervalle Δc

zwischen $c_H = 0$ und $c_H = c_H^{\max}$ * der zugehörige (relative) Mengenanteil an der Probe mit Wasserstoffkonzentrationen aus dem entsprechenden Δc -Intervall zu entnehmen (in Kap. 7.2 mit w_j bezeichnet). Dabei ist der bereits wieder wasserstofffreie Probenanteil in den Histogrammen jeweils ganz links (bei $c_H = 0$), der noch als nicht-ferromagnetisches Hydrid vorliegende Anteil ganz rechts (bei $c_H = c_H^{\max}$) zu finden. Die Konzentrationsspektren vermitteln so ein verhältnismäßiges Bild über die wahren Anteile der verschiedenen Konzentrationsintervalle an der betreffenden Probe.

Die Hydridzersetzung stellt sich in diesen Diagrammen wie folgt dar (vgl. z.B. Abb. 7.3): Im Ausgangszustand (Histogramm 1) - hier liegt in der gesamten Probe die (nicht-ferromagnetische) Hydridphase vor - gilt überall in der Probe $c_H \geq c_H^{\max}$ und die relativen Mengenanteile sind :

$$\begin{aligned} &1 \quad \text{für} \quad c_H/c_H^{\max} = 1 \\ \text{und } &0 \quad \text{für} \quad 0 \leq c_H/c_H^{\max} < 1. \end{aligned}$$

Nach Beendigung der Wasserstoffdesorption gilt für die gesamte Probe $c_H = 0$ und die relativen Mengenanteile in dem wieder voll ferromagnetischen Endzustand (in den Diagrammen ganz vorn) lauten somit:

$$\begin{aligned} &1 \quad \text{für} \quad c_H/c_H^{\max} = 0 \\ \text{und } &0 \quad \text{für} \quad 0 < c_H/c_H^{\max} \leq 1, \end{aligned}$$

d.h. es wird wieder die M_s -T-Kurve der unbeladenen Probe gemessen.

Der Vorgang der Hydridzersetzung ist durch eine Abnahme des (nicht-ferromagnetischen) Hydridanteils mit $c_H/c_H^{\max} = 1$ zugunsten des wachsenden wasserstofffreien Probenanteils mit $c_H/c_H^{\max} = 0$ gekennzeichnet, wobei in Zwischenzuständen - den verschiedenen Zersetzungsstadien entsprechend - auch die Konzentrationen zwischen 0 und $c_H^{\max}$

* Da die berechneten Konzentrationsverteilungskurven unabhängig vom jeweiligen Absolutwert von $c_H^{\max}$ sind, wurden in den Diagrammen für die Abszissen relative Konzentrationseinheiten $c_H/c_H^{\max}$ gewählt.

mit endlichen Mengenanteilen auftreten können. Die zugehörigen Histogramme nehmen deshalb je nach Probenmaterial und Zersetzungsstadium verschiedene Gestalt an und geben so Auskunft darüber, wie im Einzelfall der Übergang vom Hydridzustand zur wasserstofffreien Probe erfolgt. Aus dieser Sicht werden – gewissermaßen durch Dekodierung der ursprünglich auf magnetischem Wege gewonnenen Information – Einblicke in die zugrundeliegenden Diffusionsvorgänge möglich, wie im weiteren deutlich wird.

In den Histogrammfolgen der Abbildungen 7.3–7.5 spiegeln sich nun unmittelbar die unterschiedlichen Erscheinungsformen der Hydridzerersetzung wider, die in Kap. 6.2 aufgrund des jeweiligen M_s -T-Verhaltens in Analogie zur homogenen bzw. heterogenen Ausscheidung bei herkömmlichen Legierungen charakterisiert wurden und die offensichtlich in erster Linie mit dem Legierungsgrad des Ausgangsmaterials zusammenhängen.

a) Beispiele für Konzentrationsverteilungen des Wasserstoffs bei der Hydridzerersetzung

Konzentrationspektren für NiCr7-H

Als erstes Beispiel soll die in Abb. 7.3 dargestellte Serie von Histogrammen für NiCr7-H diskutiert werden – stellvertretend für die Systeme mit niedrigem Legierungsgrad der Metallmatrix, die bei der Hydridzerersetzung ein ähnliches magnetisches Verhalten im Sinne eines konformen M_s -T-Kurvenfeldes zeigen.

Der gemäß Kap. 6.2 heterogene Charakter der Hydridzerersetzung drückt sich in der Histogrammfolge darin aus, daß das wasserstofffreie Wirtsmetall (bzw. die hier ausgewiesene ferromagnetische Phase mit verschwindender Wasserstoffkonzentration) sofort nach Beginn der Hydridzerersetzung in Erscheinung tritt und mit fortschreitender Wasserstoffdesorption in annähernd gleicher Menge zunimmt, wie die (nicht-ferromagnetische) Hydridphase abnimmt (in den Desorptionsstadien 5 bzw. 8 steht z.B. dem auf 35% bzw. 75% angestiegenen Anteil des wasserstofffreien Wirtsmetalls ein auf 60% bzw. 20% zurückgegangener Hydridanteil gegenüber).

In diesem Fall ist die im jeweiligen Zersetzungsstadium bereits wieder erreichte Magnetisierung $M_s(OK)$ der Probe in guter Näherung ein

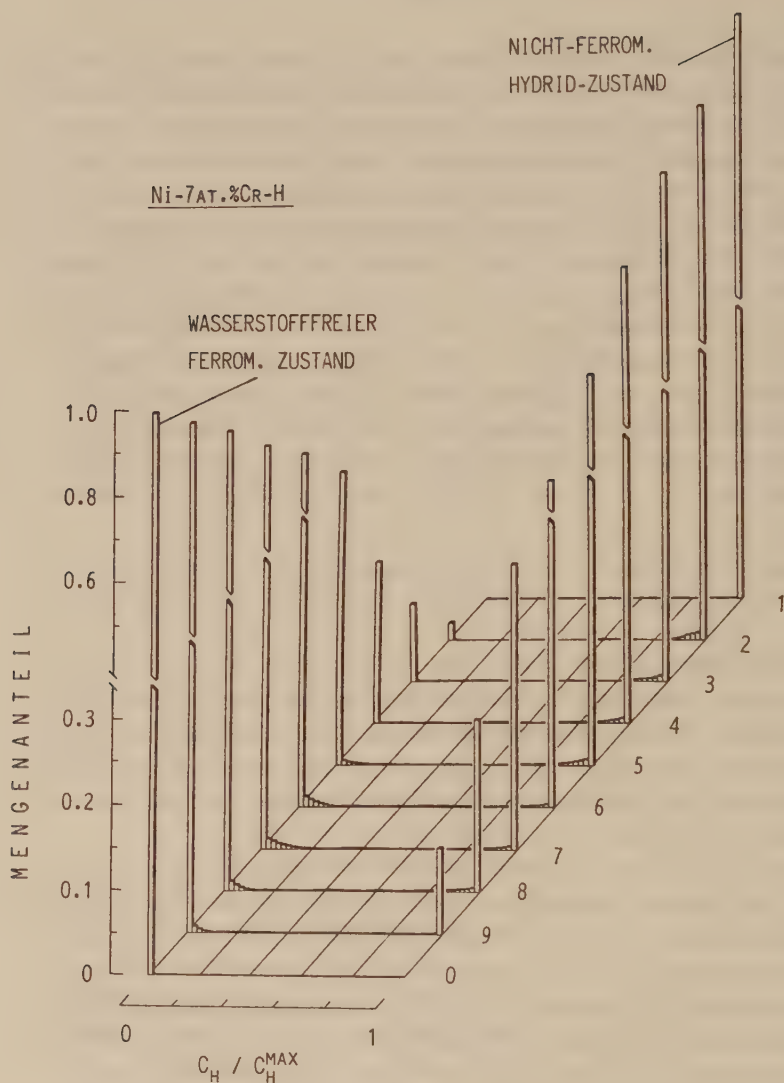


Abb. 7.3. Folge von Histogrammen zur Verteilung der Wasserstoffkonzentration c_H in der Metallmatrix von NiCr7 in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzersetzung (Stufen 1-9 und 0), berechnet auf der Basis der in Abb. 6.11 wiedergegebenen M_s -T-Kurvenschar. (Die Parameter entsprechen denjenigen von Abb. 6.11; c_H^{max} - zur vollständigen Aufhebung des Ferromagnetismus erforderliche Wasserstoffkonzentration; weitere Erläuterungen siehe Text.)

direktes Maß für die Menge des (hier heterogen gebildeten) wieder wasserstofffreien Probenanteils (vgl. wieder Stufe 5 mit 37% bzw. Stufe 8 mit 78% wiedergekehrter Magnetisierung gemäß Abb. 6.11; die jeweilige Differenz von 2% bzw. 3% ist auf den Magnetisierungsbeitrag der Gebiete in der Probe mit Zwischenkonzentrationen zurückzuführen).

Neben der Hydridphase (bei $c_H = c_H^{\max}$) und dem wasserstofffreien Wirtsmetall (bei $c_H = 0$) spielt hier das restliche Spektrum der Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und $c_H^{\max}$ auch in Zwischenstadien des Hydridabbaus praktisch keine Rolle (der gesamte Mengenanteil der Zwischenkonzentrationen beträgt jeweils höchstens 5%). Die Hydridphase ist dementsprechend bis zum Erreichen des ursprünglichen Magnetisierungswertes noch in entsprechender Menge vorhanden (z.B. beträgt in Stufe 9 der Hydridanteil noch ca. 10% bei wieder auf 88% angewachsener Magnetisierung).

In dieser Histogrammfolge zeigt sich somit unmittelbar der mit der Hydridersetzung verbundene Phasenübergang von der wasserstoffreichen (nicht-ferromagnetischen) β -Phase zu der ferromagnetischen α -Phase, die bei diesem System hier offensichtlich verschwindende Wasserstoffkonzentration besitzt; anhand der jeweils vorliegenden Mengenanteile wird das 'Hebelgesetz' deutlich. Das Konzentrationsprofil ist allerdings nicht völlig scharf, was auf die infolge des 4%-igen Gitterkonstantenunterschieds zwischen α - und β -Phase /39/ mit aufgeweitete Übergangszone zurückzuführen sein dürfte.

Ein ganz analoges Bild, wie es hier für NiCr7-H vorliegt, trifft - dem ähnlichen M_s -T-Verhalten zufolge - auch im Fall der anderen Ni-Cr-Legierungen (mit 2 und 4 at.% Cr) zu. Es gilt somit insbesondere auch für Ni-Cu-Legierungen mit entsprechend niedrigem Cu-Gehalt (z.B. NiCu10-H).

Konzentrationspektren für NiCu40-H

Ein ganz anderes Bild bieten demgegenüber die Histogrammserien für die Systeme mit höherem Legierungsgrad des Ausgangsmaterials, also für NiCu37-H, Abb. 7.4, und NiCu40-H, Abb. 7.5.

Die Hydridersetzung zeigt hier überwiegend homogenen Charakter, wie bereits aus dem M_s -T-Kurvenverhalten gefolgert wurde (vgl. Kap.

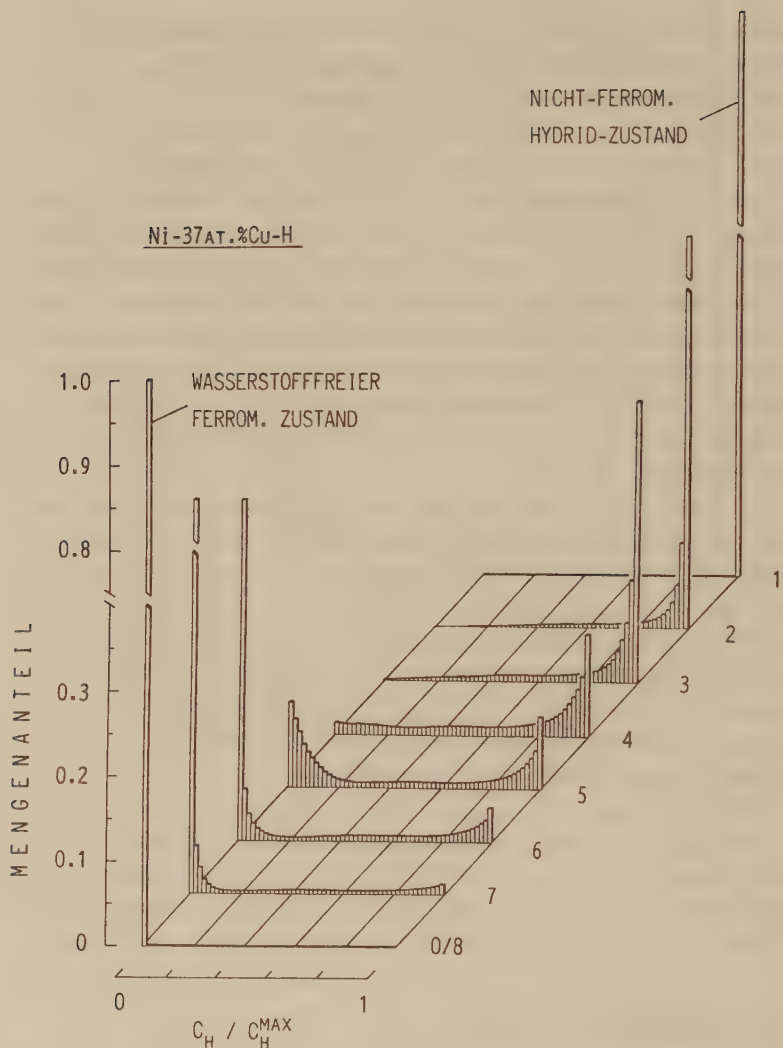


Abb. 7.4. Folge von Histogrammen zur Verteilung der Wasserstoffkonzentration c_H in der Metallmatrix von NiCu37 in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridersetzung (Stufen 1-0/8), berechnet auf der Basis der in Abb. 6.7 wiedergegebenen M_s -T-Kurvenschar. (Die Parameter entsprechen denjenigen von Abb. 6.7; c_H^{max} - zur vollständigen Aufhebung des Ferromagnetismus erforderliche Wasserstoffkonzentration; weitere Erläuterungen siehe Text.)

6.2). Dementsprechend weisen hier die Konzentrationsspektren Gebiete innerhalb der Probe mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen aus, wobei in den frühen Stadien der Hydridzerersetzung zunächst die Anteile mit hohen Konzentrationswerten (nahe bei $c_H^{\max}$) vorherrschen und in den fortgeschrittenen Zersetzungsstadien dann vorwiegend die niedrigen Wasserstoffkonzentrationen (in der Nähe von $c_H = 0$) überwiegen. Eine heterogene Ausbildung des wasserstofffreien Wirtsmetalls (dieses erscheint erst in Stufe 4 bei 30% wiedergekehrter Sättigungsmagnetisierung) ist hier überhaupt nicht zu erkennen.

Besonders aufschlußreich ist ein Vergleich von NiCu40-H, Abb. 7.5, mit NiCr7-H, Abb. 7.3, und zwar anhand solcher Zersetzungsstadien, die jeweils annähernd gleiche Relativwerte der Sättigungsmagnetisierung (bezogen auf die unbeladene Probe) besitzen, also etwa die Stufen 5 und 8. Im Gegensatz zu dem weitgehend symmetrischen Verhalten von Hydridanteil und wasserstofffreiem Probenanteil bei NiCr7-H zeigt sich bei NiCu40-H, daß die in der Stufe 5 erreichte Sättigungsmagnetisierung von 42% des Wertes vor der Beladung (vgl. Abb. 6.8) mit einem überproportionalen Rückgang des (nicht-ferromagnetischen) Hydridanteils auf 14% verbunden ist, während gleichzeitig erst 2% der Probe im wasserstofffreien Zustand vorliegen. In Stufe 8, wo die Magnetisierung auf 80% ihres ursprünglichen Wertes angestiegen ist, sind dann immerhin schon 44% der Probe frei von Wasserstoff, der Hydridanteil ist aber mit 3% beinahe schon ganz verschwunden.

Hieraus wird deutlich, daß im Fall des NiCu40-H der (nicht-ferromagnetische) Hydridanteil vor allem in den ersten Stadien der Wasserstoffdesorption (Stufen 1-3) stark abgebaut wird - wesentlich stärker als bei NiCr7-H. Dabei bilden sich deutliche Konzentrationsgradienten aus, wodurch letztlich der Eindruck einer gleichmäßigeren Wasserstoffverarmung der Probe als Kennzeichen des homogenen Hydridabbaus entsteht. Vor allem in mittleren Stadien der Hydridzerersetzung kommt es den Histogrammen zufolge zu sehr breiten Konzentrationsverteilungen, die sich praktisch über das gesamte magnetisch erfaßbare Konzentrationsspektrum zwischen $c_H=0$ und $c_H^{\max}$ erstrecken: in Desorptionsstufe 6 der Abb. 7.5 liegen z.B. nur noch 10% der Probe als (nicht-ferromagnetisches) Hydrid vor, obwohl erst 7% gänzlich frei von

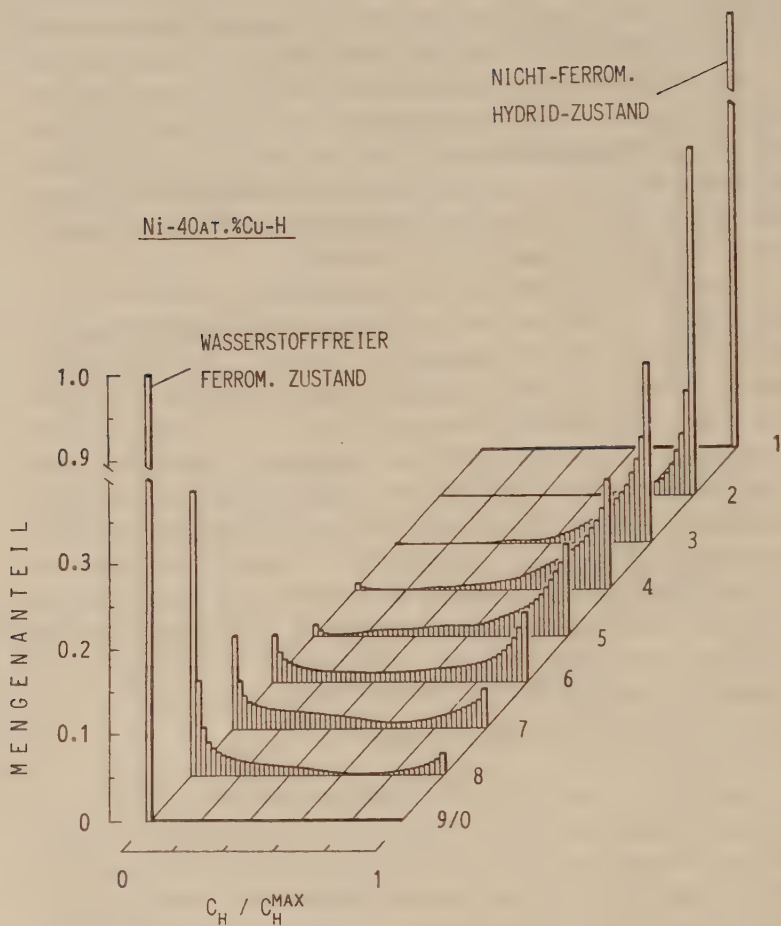


Abb. 7.5. Folge von Histogrammen zur Verteilung der Wasserstoffkonzentration c_H in der Metallmatrix von NiCu40 in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzerersetzung (Stufen 1-9/0), berechnet auf der Basis der in Abb. 6.8 wiedergegebenen M_s -T-Kurvenschar.

(Die Parameter entsprechen denjenigen von Abb. 6.8; $c_H^{\max}$ - zur vollständigen Aufhebung des Ferromagnetismus erforderliche Wasserstoffkonzentration; weitere Erläuterungen siehe Text.)

Wasserstoff sind. Der Hauptbeitrag zu der hier zu etwa 54% wiedergekehrten Magnetisierung (vgl. Abb. 6.8) wird also von den restlichen 83% der Probe mit Zwischenkonzentrationen aufgebracht. Die Hydridzerersetzung verläuft demnach hier ausgesprochen "uneinheitlich".

Ein zum (nicht-ferromagnetischen) Hydridanteil annähernd spiegelbildliches Verhalten zeigt der wasserstofffreie Probenanteil, der vor allem gegen Ende der Wasserstoffdesorption, also zwischen den Stufen 7 und 9 steil ansteigt (Stufe 7: 68% wiedergekehrte Magnetisierung - 10% der Probe wasserstofffrei; Stufe 8: 80% Magnetisierung - 33% wasserstofffrei; Stufe 9: jeweils 100%).

Aus dem Fehlen einer Konzentrationsstufe ist hier zu schließen, daß der Hydridabbau offensichtlich durch Wasserstoffdesorption aus der homogenen Lösungsphase oberhalb des kritischen Punkts der Phasentrennung erfolgt.

Ein ganz analoges Bild zu dem eben geschilderten bietet die Histogrammfolge in Abb. 7.4 für NiCu37-H.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sowohl bei NiCu37-H als auch bei NiCu40-H im Verlauf der Hydridzerersetzung Zustände auftreten, die durch einen annähernd linearen M_s -T-Verlauf im Temperaturbereich zwischen 0 K und ca. 120 K gekennzeichnet sind (vgl. Kurve 2, Abb. 6.7, bzw. Kurve 6, Abb. 6.8). Die jeweiligen Konzentrationsverteilungen des Wasserstoffs unterscheiden sich aber deutlich: so sind im ersten Fall (Abb. 7.4, Kurve 2) vor allem die hohen Wasserstoffkonzentrationen vertreten (die Sättigungsmagnetisierung beträgt hier erst 2,5% derjenigen der unbeladenen Probe); im zweiten Fall (Abb. 7.5, Kurve 6) liegt dagegen - bei einer bereits wieder auf 54% angestiegenen Magnetisierung - eine annähernd gleichmäßige Konzentrationsverteilung vor.

Eine praktische Bedeutung dieses Sachverhalts könnte in der möglichen Realisierung speziell gewünschter " M_s -T-Kennlinien" gesehen werden, insbesondere weil sich bei den vorliegenden Me-H-Systemen gezielte Änderungen der magnetischen Eigenschaften wesentlich schneller als bei herkömmlichen Legierungen bewerkstelligen lassen. Eine gezielte Steuerung der Kinetik der Hydridzerersetzung ist dabei eigenen Messungen zufolge - außer über die Temperatur - auch auf dem Wege einer

"Oberflächenversiegelung" der Probe mittels elektrochemisch abgeschiedenen Kupfers möglich /64/.

b) Folgerungen aus den Konzentrationsverteilungen hinsichtlich des Phasendiagramm:

Zusammenfassend ist festzuhalten:

Durch die oben diskutierten Beispiele werden zum einen solche Systeme repräsentiert, die sich bei der Hydridzerersetzung durch ein praktisch formtreues M_s -T-Verhalten auszeichnen (dies wird bei niedrigem Legierungsgrad der Metallmatrix beobachtet), und zum anderen solche, deren M_s -T-Verlauf starke wasserstoffbedingte Formänderungen aufweist (entsprechend bei hohem Legierungsgrad).

Die Konzentrationsspektren zeigen, daß das M_s -T-Verhalten im ersten Fall darin begründet ist, daß der bei Raumtemperatur vollzogene Hydridabbau durch β - α -Phasenübergang durch das - anhand der Konzentrationsstufe ausgewiesene - heterogene Zweiphasengebiet und somit unterhalb des kritischen Punktes der β - α -Phasentrennung erfolgt.

Im zweiten Fall - hier soll speziell das oben behandelte Beispiel NiCu40-H betrachtet werden, bei dem das magnetische Erscheinungsbild die Kennzeichen einer ausgesprochen homogenen, uneinheitlichen Hydridzerersetzung besitzt - bedeutet das Fehlen einer Konzentrationsstufe, daß der kritische Punkt der α - β -Phasentrennung bei Raumtemperatur bereits erreicht bzw. überschritten sein muß.

Ausgehend vom heterogenen Erscheinungsbild im ersten Fall ist somit der mit steigendem Legierungsgrad immer stärker hervortretende homogene Charakter der Hydridzerersetzung Ausdruck dafür, daß die kritische Temperatur der Phasentrennung systematisch bis hin zur Raumtemperatur abnimmt.

Diesen Sachverhalt verdeutlicht das in Abb. 7.6 wiedergegebene, in Anlehnung an p-c-Phasendiagramme von Pd-Ag-H /104/ skizzierte Phasendiagramm des Systems Ni-Cu-H*: es enthält den experimentell bestimmten kritischen Punkt von Ni-H (bei etwa den Werten 623 K und 16,3 kbar /105/) sowie die für verschiedene Ni-Cu-Legierungen bei Raumtemperatur gemessene Gitteraufweitung Δa von α - und β -Phase jeweils gegenüber dem wasserstofffreien Gitter /10/. Am oberen Rand ist zusätzlich das Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} angetragen, wobei benützt wurde, daß die Gitteraufweitung Δa proportional zu n_H/n_{Me} ist /10/ und im Fall von Ni-H $_{\beta}$ das Atomzahlverhältnis bei 0,6 liegt /7,10/. Die gestrichelt gezeichneten Phasengrenzlinien unterstreichen den derzeit noch weitgehend hypothetischen Charakter des Phasendiagramms**.

In dieser Darstellung kommt zum Ausdruck, daß die Gitterkonstantendifferenz zwischen α - und β -Phase, die im Fall des reinen Nikkels noch ca. 6% beträgt, mit wachsendem Cu-Gehalt abnimmt und bei NiCu40-H weniger als 1% ausmacht /10/. Nach der Vegard'schen Regel bedeutet dies, daß mit zunehmendem Cu-Anteil der Legierung die Wasserstoffaufnahme-fähigkeit in der α -Phase ansteigt, während gleichzeitig die Löslichkeitsgrenze für Wasserstoff in der β -Phase sich zu geringeren Wasserstoffkonzentrationen hin verschiebt (s. auch Kap. 1.1). Demnach liegen zu beiden Seiten einer immer schmaler werdenden Mischungslücke in zunehmendem Maße breite Homogenitätsgebiete der beiden Phasen vor. (Es sei hier vorweggenommen, daß den Meßergebnissen von Kap. 8 zufolge bei allen betrachteten Legierungen n_H/n_{Me} -Werte bis 0,9 erreichbar sind.)

* Für die folgenden Betrachtungen wird das System Ni-Cu-H gewählt, da von diesem aufgrund der vorliegenden Messungen bis zu einem Cu-Gehalt von 40 at.% ein annähernd geschlossenes Bild vom M_s -T-Verhalten bei der Hydridzersetzung vorliegt.

** Die hier verwendeten Ni-Cr-H Systeme (bis 7at.% Cr) fügen sich analogen Gitterkonstantenmessungen /39/ zufolge - mit geringen Abweichungen in Bezug auf die α -Phase - ihrem Legierungsgrad entsprechend qualitativ ebenfalls in dieses Bild ein.

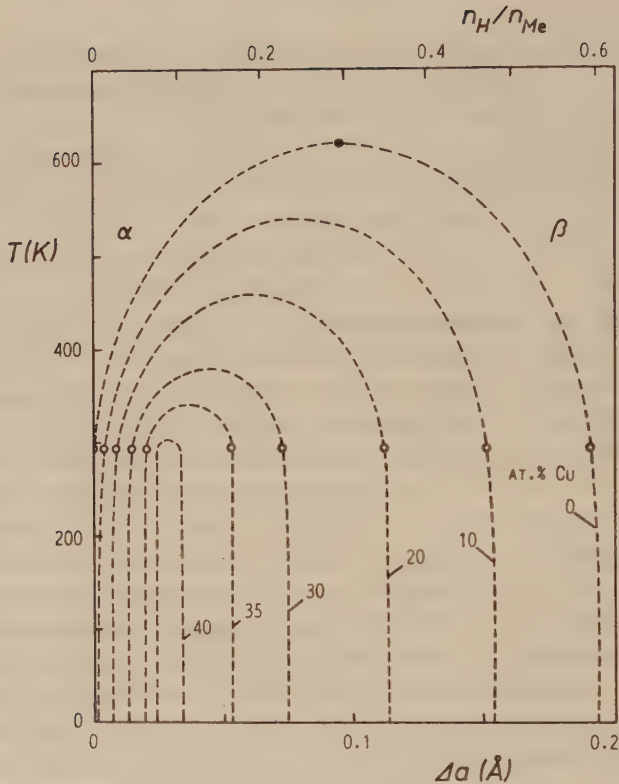


Abb. 7.6. Phasendiagramm (hypothetisch ergänzt) von Ni-Cu-H (in Anlehnung an /106/). Parameter: Cu-Konzentration. (n_H/n_{Me} - Atomzahlverhältnis; Δa - relative mittlere Gitterweite gegenüber dem wasserstofffreien Zustand (nach /10/)). (Erläuterungen s. Text.)

Der Abbau der Hydridphase, der hier isotherm bei Raumtemperatur erfolgte, entspricht einem horizontalen Durchqueren des Phasendiagramms von rechts nach links. Im Verlauf dieses Prozesses können sich innerhalb der je nach System unterschiedlich breiten Homogenitätsgebiete von α - und β -Phase jene Konzentrationsgradienten ausbilden, die sich in den oben diskutierten Konzentrationsspektren zeigen.

Dabei entstehen für die einzelnen Systeme typische Diffusionsprofile, die sich einmal durch die Höhe der Konzentrationsstufe an der β - α -Phasengrenze und außerdem durch die Steilheit des Konzentrationsgefälles zu beiden Seiten dieser Stufe unterscheiden (wie dies in Abb.

7.7 deutlich wird). Da sich diese Konzentrationsgefälle* jeweils über diejenigen Bereiche erstrecken, die durch die Homogenitätsgebiete von α - und β -Phase vorgegebenen sind, kann durch Bestimmung der Konzentrationsverteilung Aufschluß über die Lage der Mischungslücke im Phasendiagramm erhalten werden.

Der Befund einer verschwindenden Mischungslücke speziell im Fall des $\text{NiCu}_{40}\text{-H}$ ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem Bild des Phasendiagramms von Ni-Cu-H gemäß Abb. 7.6.

Was die magnetische Erfassbarkeit solcher Konzentrationsgradienten betrifft, so kommt ihr zum einen entgegen, daß sich die α -Phase wegen der mit zunehmendem Cu-Gehalt deutlich ansteigenden Wasserstoffaufnahmefähigkeit magnetisch immer klarer vom wasserstofffreien Wirtsmetall unterscheiden kann**.

Hinsichtlich der β -Phase ist aus den in Kap. 8 dargelegten Meßergebnissen in Verbindung mit Gitterkonstantenmessungen /10/ abzuleiten, daß - ausgehend von Ni-H , wo die (bei Raumtemperatur ermittelte) minimale Wasserstoffkonzentration in der β -Phase mit dem zur Aufhebung des Ferromagnetismus mindestens erforderlichen Atomzahlverhältnis von $(n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}})_{\text{min}} \approx 0,6$ zusammenfällt - bei wachsendem Cu-Gehalt eine zunehmende Abweichung auftritt. Das zur völligen Aufhebung des Magnetismus notwendige Atomzahlverhältnis liegt dabei jeweils höher (vgl. auch /10/). Dies ist aus dem Phasendiagramm in Abb. 7.6 unter Einbeziehung der in Kap. 8, Tabelle 8.1 angegebenen Werte für $(n_{\text{H}}/n_{\text{Me}})_{\text{min}}$ unmittel-

* Der bei den vorliegenden Systeme vergleichsweise niedrige Diffusionskoeffizient von (bei Raumtemperatur) Größenordnungsmäßig $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (für H in Ni /107-110/; zum Vergleich: $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für H in Pd /111,112/) macht das Entstehen von räumlich unterschiedlichen H-Konzentrationsverhältnissen durch Desorptionsvorgänge und die Möglichkeit ihres "Einfrierens" verständlich.

** Bei Hochdruckexperimenten wurde sogar bei Ni-H ein Ansteigen der Curie-Temperatur mit abnehmendem Wasserstoffgehalt in der α -Phase gemessen /105/, obwohl hier die Löslichkeitsgrenze mit $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}} \approx 0,03$ /7/ sehr niedrig liegt.

bar ersichtlich. Damit können auf der anderen Seite auch Konzentrationsgradienten in der β -Phase magnetisch erfaßt werden.

c) Schlußfolgerungen hinsichtlich des Diffusionsprofils bei der Wasserstoffbeladung

Aus dem Vorangegangenen wird auch das ähnliche M_s -T-Verhalten bei der Wasserstoffbeladung verständlich, das insbesondere im Fall des NiCu40-H in den Abbildungen 6.3 und 6.8 deutlich wird. Beim Beladungsvorgang bilden sich entsprechende, für das jeweilige System

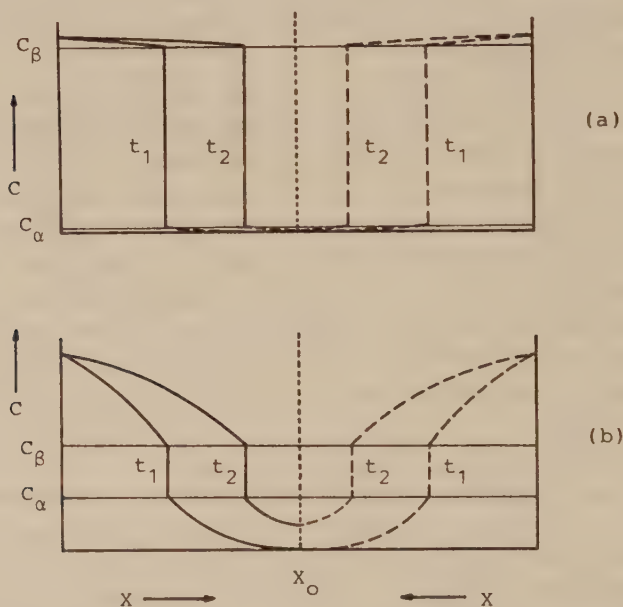


Abb. 7.7. Die linke Bildhälfte zeigt den Diffusionsverlauf in binären Legierungen mit (a) breiter bzw. (b) schmalere Mischungslücke (nach /98/). Mit den zusätzlich (gestrichelt) eingezeichneten Konzentrationsprofilen (rechts) erhält man die Situation bei der Diffusion von Wasserstoff (a) in Nickel (s. /23/) bzw. (b) in NiCu30 für den Fall der Wasserstoffbeladung.

(t_1 , t_2 - Momentaufnahmen des Diffusionsprofils zu verschiedenen Zeiten; x - Diffusionsweg; x_0 - Folienmitte; c_α , c_β - Grenzkonzentrationen für die sich an die Mischungslücke anschließenden Phasen α und β .)

typische Konzentrationsprofile aus, wobei sich hier aber – anders als bei der ausscheidungsähnlich verlaufenden Hydridzersetzung – eine praktisch geschlossene Diffusionsfront über die Kristallitstruktur hinweg von den Probenoberflächen ins Innere vorschiebt, wie dies in Abb. 7.7 jeweils für zwei aufeinanderfolgende Beladungsstadien skizziert ist.

In Bild (a) ist das für Ni-H typische, rechteckförmige Konzentrationsprofil wiedergegeben /23/, aus dem – wie in Kap. 6.1 dargelegt – eine Schar deckungsgleicher M_s -T-Kurven bei der Wasserstoffbeladung resultiert (vgl. Abb. 6.1). Im Fall von NiCu40-H wird dagegen in dem entsprechenden M_s -T-Kurvenfeld (Abb. 6.3) ein Diffusionsprofil ähnlich dem in Bild (b) sichtbar mit einer niedrigen bzw. verschwindenden Konzentrationsstufe an den Phasengrenzen und steileren Konzentrationsgradienten in den Homogenitätsgebieten von α - und β -Phase. Anhand der M_s -T-Kurvenfolge ist zu erkennen, daß im Verlauf des Beladungsvorganges sukzessive die bei immer tieferen Temperaturen liegenden Curie-Punkte verschwinden. Dies weist auf ein stetiges Ansteigen der niedrigsten, im Probenvolumen vorliegenden Wasserstoffkonzentration – wie in der Schemaskizze angedeutet – hin. Man erhält eine Vorstellung von dem Ablauf der Wasserstoffbeladung, wenn man die Histogrammfolge in Abb. 7.5 von Kurve 9/0 beginnend rückwärts liest.

Aufgrund des bisher Dargelegten erscheint es grundsätzlich möglich, anhand von magnetischen Messungen wie den vorliegenden Aufschluß über das Phasendiagramm des betrachteten Me-H-Systems sowie über die bei Hydridbildung wie Hydridabbau auftretenden Diffusionsprofile zu erhalten. Dabei ist allerdings im Hinblick auf die Stabilität dieser Me-H-Systeme bis zur jeweiligen Curie-Temperatur die Anwendung von Wasserstoffgas-Hochdruck erforderlich.

d) Einfluß von Gitterstörungen auf den Verlauf der Hydridzersetzung

Im folgenden soll noch der Frage nach der räumlichen Verteilung der Stellen innerhalb der Probe nachgegangen werden, wo die Hydridzersetzung beginnt.

Es gibt eine Reihe von Hinweisen, wie weiter unten gezeigt wird,

daß bei den vorliegenden Me-H-Systemen der Verlauf der Hydridersetzung durch ähnliche Faktoren bestimmt wird, wie sie auch bei herkömmlichen Legierungen für den jeweiligen Ausscheidungsablauf maßgebend sind und bei diesen zu ganz verschiedenen Verhältnissen hinsichtlich der räumlichen Verteilung der Ausscheidungszentren führen /48,89,85,98-100/.

Dabei zeigt sich bei herkömmlichen Legierungen, daß die 'wirkliche' Ausscheidung /85/ an Störungsstellen des Gitters, und zwar in erster Linie an die Korngrenzen oder die Grenzen der Mosaikblöcke, gebunden ist und daß ihren beiden Erscheinungsformen, der homogenen und der heterogenen Ausscheidung, nicht grundsätzlich verschiedene Mechanismen zugrundeliegen. Diese unterscheiden sich vielmehr im wesentlichen dadurch, daß die Stellen, an denen der Ausscheidungsvorgang beginnt, in verschiedener Weise im Gitter verteilt sind. Letzteres wird durch sekundäre Einflüsse bestimmt, die von der Temperatur und der Vorgeschichte des Materials abhängen können, dann aber den Verlauf der Ausscheidung ganz verschieden gestalten, wie dies etwa bei Al-Cu (Duralumin) oder Cu-Ag gefunden wurde (vgl. /85/). Wie bekannt, treten beide Ausscheidungsarten gewöhnlich gleichzeitig auf, nur die Geschwindigkeit der jeweils zugrundeliegenden Vorgänge ist verschieden, wobei kleine Unterschiede im inneren Kristallgefüge und der Verformungsgrad dafür maßgebend sein können, welcher Vorgang schneller abläuft.

Überträgt man nun die im einzelnen bei herkömmlichen Legierungen gefundenen, für die beiden Ausscheidungsformen jeweils typischen Verhältnisse auf die ein entsprechendes M_5 -T-Verhalten zeigenden Me-H-Systeme, so ist folgendes Bild zu erwarten:

Bei den Systemen mit niedrigem Cu- oder Cr-Gehalt (bei denen die Hydridersetzung überwiegend heterogenen Charakter besitzt) beginnt danach - in Analogie zu den Verhältnissen bei der heterogenen Ausscheidung - der Hydridabbau bevorzugt am Rande der Kristallite, also an den (Großwinkel-)Korngrenzen, wo das Gitter stark gestört ist und

zur 'Keimbildung'* weniger Energie als im ungestörten Kristall erforderlich ist. Im Inneren der einzelnen Kristallite bleibt dagegen die Hydridphase vorerst weitgehend unverändert erhalten. Von den Keimen ausgehend schieben sich dann die Zersetzungszoneen im weiteren Verlauf sukzessive ins Innere der Kristallite vor, so daß die dadurch entstehenden Inseln des wasserstofffreien Wirtsmetalls bzw. der jeweiligen α -Phase, wie erwähnt, immer weiter in die umgebende Hydridmatrix hineinwachsen.

Eine unmittelbare Bestätigung dieses Bildes ergibt sich aus Schliffbilduntersuchungen während des Zerfalls von Ni-H₂ /84/. Auch die in Abb. 8.1 des nächsten Abschnitts wiedergegebenen Messungen, die für Ni und (annähernd auch) für die Systeme mit niedrigem Cu- bzw. Cr-Gehalt eine lineare Zunahme der Magnetisierung mit abnehmendem Wasserstoffgehalt bei der Hydridersetzung zeigen, passen in dieses Bild.

Außerdem ist im Fall der genannten Systeme eine wichtige Voraussetzung für die Möglichkeit eines solchen Verlaufs der Hydridersetzung gegeben: bei herkömmlichen Legierungen (z.B. bei Ag-Cu (gewalzt) /89/, Ni-Au /44/) wird in der von den Korngrenzen aus fortschreitenden heterogenen Ausscheidung ein autokatalytisch beschleunigter Vorgang gesehen /101/, d.h. die voranschreitende Front der Entmischungszone erzeugt immer wieder neue Störungen des Gitters und schafft so erst die Bedingungen, die für die weitere Ausscheidung in unmittelbarer Nachbarschaft notwendig sind. Diese Störungen rühren im wesentlichen von den Gitterkonstantenunterschieden zwischen den bei der Entmischung auftretenden Phasen her, die bei Überschreiten eines kritischen Spannungswertes dazu führen, daß das Gitter inkohärent wird. Bei großem Gitterkonstantenunterschied Δa zwischen Ausgangsphase und ausgeschiedener Phase wird deshalb vorwiegend heterogene Ausscheidung beobachtet (wie z.B. in Ni-Au mit einem Δa von maximal 13,6%),

* Im herkömmlichen Fall spricht man hier von 'heterogener' Keimbildung im Gegensatz zur 'homogenen' Keimbildung im ungestörten Gitter (s. z.B. /90/). Auf das Problem der Keimbildung soll hier nicht eingegangen werden.

bei geringem Δa dagegen meist homogene (wie z.B. bei Co-Ni-Cu-Legierungen mit einem Δa von maximal 2,5% zwischen Ni und Cu /87/).

Da auch im vorliegenden Fall bei den betrachteten Systemen mit geringem Cu- bzw. Cr-Gehalt große Gitterkonstantenänderungen zwischen Hydridphase und ausgeschiedener wasserstofffreier Wirtsmetallphase bzw. α -Phase auftreten, ist hier ein entsprechender Mechanismus bei der Hydridersetzung zu vermuten (z.B. Δa für Ni-H: 6% /10/; für NiCr7-H: 4% /39/; dagegen für NiCu40-H: 0,7% /10/).

Hinweise, die im Sinn einer geringeren Störung des stetigen Hydridabbaus durch autokatalytische Anreize im Fall kleinerer Gitterkonstantenunterschiede interpretiert werden können, ergeben sich aus (hier nicht wiedergegebenen) Messungen zum zeitlichen Verlauf der Magnetisierung während der Wasserstoffdesorption. Aus diesen geht hervor, daß bei der Hydridersetzung in Nickel die Magnetisierung sofort annähernd linear mit der Zeit ansteigt, dagegen beispielsweise bei NiCu15-H eine Latenzzeit, d.h. eine Anlaufperiode mit geringem, erst im weiteren Verlauf dann steiler werdendem Magnetisierungsanstieg zu beobachten ist. (Ein analoges Verhalten wurde im herkömmlichen Fall z.B. bei Al-Cu gefunden /85/.)

Bei den Systemen mit höherem Cu-Gehalt, insbesondere also bei NiCu40-H, sollte demnach die autokatalytische Wirkung des Hydridabbaus vor allem von den Korngrenzen her nicht mehr dominierend sein. Bei herkömmlichen Legierungen (Al-Cu /102/; Co-Ni-Cu /103/; Ag-Cu (gegossen) /89/; Ni-Be /43/) findet man in diesem Fall dann vorwiegend die homogene Ausscheidung, die sich dadurch auszeichnet, daß in zunehmendem Maße auch die Entmischung im Innern der Kristallite und dort wiederum bevorzugt an Gitterbaufehlern (Kleinwinkelkorngrenzen, 'subboundaries' /98/, Grenzen der Mosaikblöcke /85/) zum Tragen kommt. Dadurch verarmt die Matrix in der Umgebung solcher der (heterogenen) Keimbildung entgegenkommender Gitterstörungen stetig an Fremdatomen, so daß sich im gesamten Mischkristall die Konzentration praktisch gleichmäßig verändert.

Im vorliegenden Fall ist eine solche mehr gleichmäßige Verringerung der Wasserstoffkonzentration in der gesamten Probe in Einklang mit den in Kap. 8 dargelegten Meßergebnissen (s. Diskussion dort). Im

einzelnen führt dies zu der Vorstellung, daß der Wasserstoff aus Gebieten mit ungestörtem Gitter wegdiffundiert und von den als Keime der Hydridersetzung wirkenden Gitterstörungen aus entlang von Versetzungslinien zu den Korngrenzen gelangt, wo die Diffusion um Größenordnungen schneller erfolgt als im ungestörten Gitter /98/, und schließlich desorbiert. Solche Versetzungen werden bei der Hydridersetzung in großer Zahl geschaffen, da das Gitter wegen der von der Differenz der Gitterkonstanten herrührenden Spannungen inkohärent wird. Je nach Dichte und Stärke solcher lokalen Gitterstörungen könnten somit innerhalb der Probe nebeneinander Gebiete unterschiedlicher (mittlerer) Wasserstoffkonzentration entstehen, wodurch die Hydridersetzung zusätzlich uneinheitlich wird.

e) Beispiel für Anomalien im Konzentrationsspektrum

Abschließend sollen die Ergebnisse der magnetothermischen Analyse bei der NiCu_{23,6}-H-Probe (vgl. Abb. 6.5) diskutiert werden.

Die praktische Durchführung wurde hier dadurch erschwert, daß die M_s -T-Kurven wegen der Instabilität des Hydrids nicht bis zur Curie-Temperatur von NiCu_{23,6} (bei ca. 370 K) verfolgt werden konnten. Die in Abb. 7.8 wiedergegebenen Konzentrationsspektren wurden deshalb auf der Grundlage der gemäß Abb. 6.5 ergänzten M_s -T-Kurvenzüge ermittelt (dargestellt sind jeweils die auf den gemessenen M_s -T-Kurvenbereichen basierenden Histogrammabschnitte). Die berechneten Werte der relativen Mengenanteile sind somit nur als Richtwerte zu verstehen. Die Histogramme zeigen dennoch ein verhältnismäßiges Bild der jeweiligen Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs.

Das hier in den Anfangsstadien der Hydridersetzung erscheinende Zwischenmaximum (bei $c_H/c_H^{\max} \approx 0,7$) entspricht den in den zugehörigen M_s -T-Kurven auftretenden Stufen. Es ist so zu deuten, daß in den betreffenden Zersetzungsstadien offensichtlich bevorzugt bestimmte Wasserstoffkonzentrationswerte angenommen werden, wobei die entsprechenden relativen Mengenanteile in der Größenordnung von 10^{-3} (also unter 1% der gesamten Probe) liegen. Dies zeigt, daß bereits geringfügige, beispielsweise auch herstellungsbedingte lokale Unregelmäßigkeiten im Kristallgefüge der Probe als Ursache in Frage kommen (auch die abso-

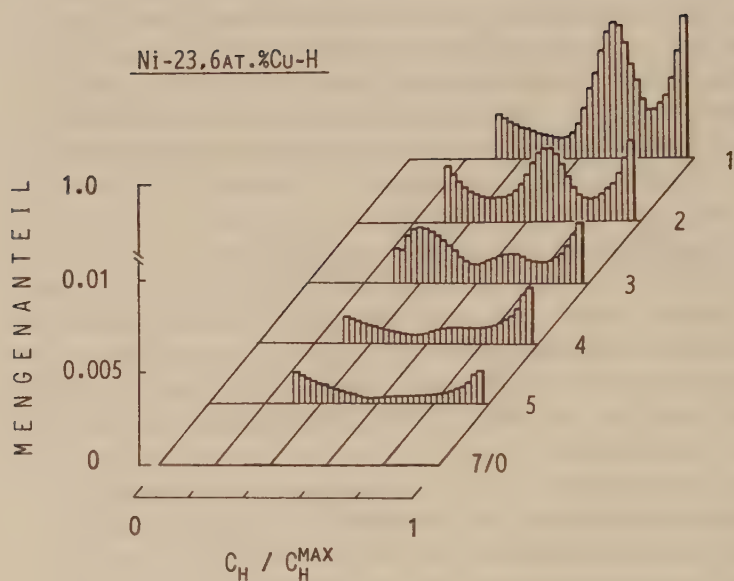


Abb. 7.8. Folge von Histogrammen zur Verteilung der Wasserstoffkonzentration c_H in der Metallmatrix von NiCu23,6 in aufeinanderfolgenden Stadien der Hydridzersetzung (Stufen 1-5 und 7/0), berechnet auf der Basis der in Abb. 6.5 wiedergegebenen M_s -T-Kurvenschar. (Die Parameter entsprechen denjenigen von Abb. 6.5; c_H^{max} - zur vollständigen Aufhebung des Ferromagnetismus erforderliche Wasserstoffkonzentration; weitere Erläuterungen siehe Text.)

lute Höhe der M_s -T-Stufen in Abb. 6.5 (a) macht dies deutlich).

In erster Linie ist dabei an den Einfluß von Clustern im Ausgangsmaterial zu denken, die möglicherweise auch erst während der Wasserstoffbeladung bzw. -desorption infolge einer durch den Wasserstoff induzierten Entmischung der primären Legierungskomponenten entstanden sein können. (In diesem Fall könnten dann die Konzentrationspektren der Abb. 7.8 kein verhältnismäßiges Bild von der Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs mehr liefern.)

Gegen diese Möglichkeit spricht das völlige Verschwinden der M_s -T-Stufen bis zum Desorptionsstadium 4, wo die Magnetisierung praktisch noch im selben Empfindlichkeitsbereich der Meßanordnung liegt, wie in Stadium 3, das diese Stufen deutlich zeigt. Auch der nach vollständiger Wasserstoffdesorption erhaltene, mit dem vor der Wasserstoffbeladung deckungsgleiche M_s -T-Verlauf läßt keine Anzeichen für veränderte Cu-Konzentrationsverhältnisse im Ausgangsmaterial erkennen.

Als weitere Ursache ist die Wirkung innerer Spannungen in Betracht zu ziehen, die vor allem auf den Gitterkonstantenunterschied zwischen den Bereichen unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration zurückzuführen sind, die bei der Hydridersetzung auftreten.

Solche (Kohärenz-)Spannungen, die zu elastischen Verzerrungen des Gitters führen, leisten einen Beitrag zur freien Energie des Systems und spielen deshalb allgemein bei Phasenübergängen in Me-H-Systemen eine wichtige Rolle [113]. Auf den Einfluß von Spannungen auf die in der Probe vorliegende Wasserstoffkonzentrationsverteilung (Gorsky-Effekt; s. hierzu [114]) wurde bereits in Kap. 5 hingewiesen.

Auch durch Befunde an herkömmlichen Legierungen wird eine solche Möglichkeit nahegelegt, wo bekanntermaßen lokale - z.B. auch durch den Abschreckvorgang bedingte - Verspannungen auf den Ausscheidungsablauf einwirken können [85,89,90]. (Ein Einfluß des jeweiligen Spannungszustandes auf die Löslichkeit von Au in Ni zeigt sich z.B. in [44].)

In Analogie dazu könnte im vorliegenden Fall ein einheitlicher, möglicherweise an verschiedenen Stellen innerhalb der Probe auftretender lokaler Spannungszustand verantwortlich dafür sein, daß sich in begrenztem Umfang eine entsprechend einheitliche Wasserstoffkonzentration ausbildet bzw. über eine begrenzte Zeitspanne hinweg erhalten

bleibt. Daß sich im weiteren Verlauf der Hydridzersetzung das Maximum in den Konzentrationsspektren der Abb. 7.8 geringfügig verschiebt und dabei schließlich ganz verschwindet, wäre dann als die Folge einer Änderung der Verteilung dieser allmählich nachlassenden Gitterverspannungen im Zuge der Wasserstoffdesorption zu erklären. Dies wurde in Kap. 5 in anderem Zusammenhang bereits diskutiert.

Hier käme dem Wasserstoff die Rolle einer Art "Sonde" zu, die derartige Feinstrukturen im Kristallgefüge erst sichtbar macht.

An dieser Stelle sei daran erinnert, daß durch die Histogrammfolge der stetige Vorgang der Hydridzersetzung in Form einzelner Momentaufnahmen festgehalten wird. In den einzelnen Histogrammen drückt sich somit bis zu einem gewissen Grade auch die Lebensdauer bestimmter metallurgischer Zustände bzw. die Wahrscheinlichkeit aus, eine bestimmte Konzentrationsverteilung meßtechnisch zu erfassen.

Schließlich sei als Ursache das auch im Rahmen früherer Untersuchungen bei $\text{NiCu}_{30}\text{-H}$ /37/* vermutete Auftreten kleiner ferromagnetischer Teilchen in der nicht-ferromagnetischen Hydridmatrix mit gegenüber dem kompakten Material erniedrigter Curie-Temperatur genannt (analog etwa zu Befunden in /77/ im herkömmlichen Fall).

Für derartige Stufen im M_S -T-Verlauf, wie sie hier bei der $\text{NiCu}_{23,6}\text{-H}$ -Probe auftreten und auch bei Hochdruckbeladungen bei $\text{NiCu}_{15}\text{-H}$ und $\text{NiCu}_{25}\text{-H}$ gefunden wurden /41/, müßte jedoch ein annähernd einheitliches Teilchengrößenspektrum vorliegen. Ein solches kann kaum vorausgesetzt werden, zumal im Fall des Ni-H aus dem Verhalten der Koerzitivkraft /24/ - in Verbindung mit Messungen des Barkhauseneffekts /25/ - geschlossen werden konnte, daß schon in frühen Stadien der Hydridzersetzung (bei etwa 3-5% wiedergekehrter Magnetisierung) ein breites Größenspektrum der in der Hydridmatrix ausgeschiedenen ferromagnetischen

* Es sei hier angemerkt, daß bei den in /37/ wiedergegebenen Messungen neben dem eingezeichneten stufenförmigen M_S -T-Verlauf auch ein ähnlich konkav gekrümmter, monotoner M_S -T-Kurvenverlauf (ohne Wendepunkte außerhalb des Curie-Gebietes) denkbar ist, wie er im vorliegenden Fall etwa bei $\text{NiCu}_{40}\text{-H}$ gemessen wurde.

schen Gefügebestandteile vorliegt.

Eine weitergehende Klärung der metallurgischen Ursachen für eine bevorzugte Ausbildung bestimmter Konzentrationswerte des Wasserstoffs innerhalb der Metallmatrix erfordert Untersuchungen an gezielt vorbehandelten Proben.

Im nächsten Abschnitt wird über Messungen berichtet, auf die in den letzten beiden Kapiteln mehrfach Bezug genommen wurde und die im Interesse einer zusammenhängenden Darstellung des Vorangegangenen an den Schluß der Arbeit gestellt wurden.

8. Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Wasserstoffkonzentration

Im Rahmen der vorliegenden magnetischen Messungen kommt dem Zusammenhang zwischen Aufhebung der spontanen Magnetisierung und der hierzu - je nach Ausgangslegierung - erforderlichen Wasserstoffkonzentration besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grunde wurden den bisherigen Befunden /10/ durch systematische Untersuchungen unter anderen experimentellen Bedingungen weitere Daten an die Seite gestellt.

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt: Aus den in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien wurde zunächst jeweils eine Serie von 5 gleich vorbehandelten Proben hergestellt, die Sättigungsmagnetisierung der unbeladenen Proben bei 4K gemessen und diese dann zusammen im Wasserstoffgas-Hochdruck in einem einzigen Vorgang - und somit unter gleichen Bedingungen - bis zur vollständigen Aufhebung des Ferromagnetismus mit Wasserstoff beladen. Durch zeitlich für die einzelnen Proben unterschiedlich lange, bei Normalbedingungen vollzogene und magnetisch 'in situ' verfolgte Wasserstoffdesorption wurde für jeden Legierungstyp eine Serie von verschiedenen aufeinanderfolgenden Zersetzungsstadien des entsprechenden Hydrids gewonnen und danach erneut die Sättigungsmagnetisierung der teildesorbierten Proben - bei 4 K - bestimmt.

Anschließend wurde der jeweilige Wasserstoffgehalt auf massenspektroskopischem Wege, wie in Kap. 4 beschrieben, ermittelt und daraus das entsprechende Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} berechnet.

a) Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 8.1 (a) sind die Ergebnisse dieser Meßreihe dargestellt: aufgetragen ist hier die von 4 K auf 0K extrapolierte Sättigungsmagnetisierung M_s in den verschiedenen Zersetzungsstadien (bezogen auf den Sättigungswert M_{s0} der betreffenden unbeladenen Probe) gegen die Wasserstoffkonzentration - ausgedrückt durch das Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} . Der Quotient M_s/M_{s0} ist ein Maß für das bei der jeweiligen Wasserstoffkonzentration noch verbliebene mittlere magnetische Moment der entsprechenden Legierung. Anhand dieser Darstellung können die

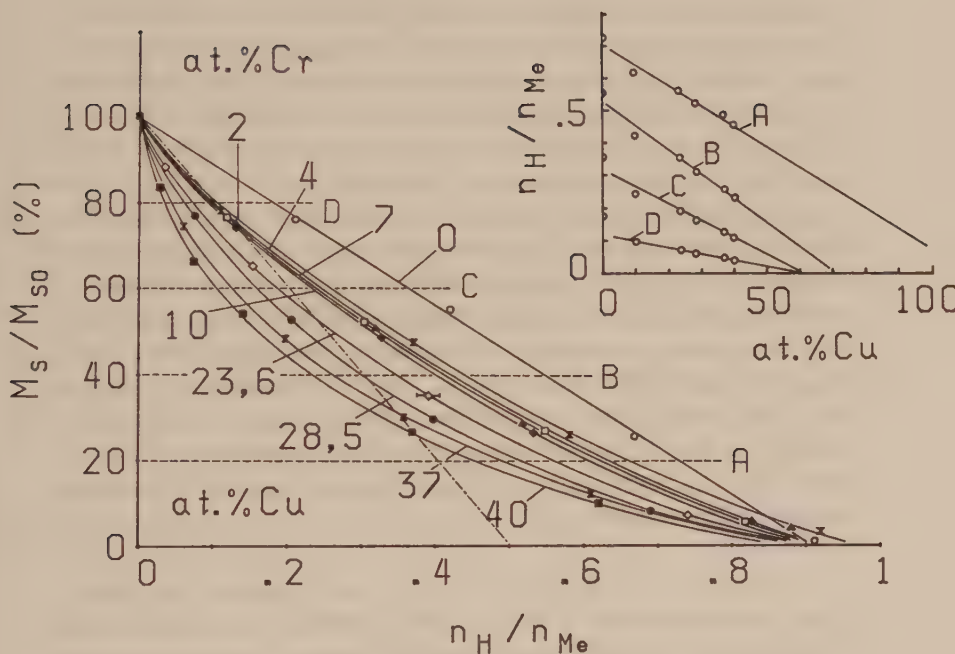


Abb. 8.1.

(a) Zusammenhang zwischen Sättigungsmagnetisierung M_s und Wasserstoffkonzentration, ausgedrückt durch das Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} , bei Ni sowie verschiedenen Ni-Cu- und Ni-Cr-Legierungen. (M_{s0} - Sättigungsmagnetisierung im wasserstofffreien Zustand; strichpunktierte Linie s. Text)

(b) Atomzahlverhältnis n_H/n_{Me} als Funktion der Cu-Konzentration im System Ni-Cu-H für verschiedene Desorptionsstufen (Kurven A-D), die jeweils durch einen für alle verwendeten Ni-Cu-Legierungen einheitlichen M_s/M_{s0} -Wert charakterisiert sind: Kurve A - 20%, B - 40%, C - 60%, D - 80%. Die eingezeichneten Meßpunkte wurden aus dem Schnitt der in (a) gestrichelt gezeichneten Horizontalen A - D mit den Meßkurven gewonnen.

verschiedenen Legierungen in magnetisch gleichwertigen Hydridzersetzungsstadien miteinander verglichen werden.

Zunächst ist festzuhalten, daß bei allen verwendeten Probenmaterialien ein maximales Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Me})_{\max}$ von nahezu 1 erreicht wurde. Dies bedeutet, daß die dem Wasserstoff im fcc-Gitter theoretisch zur Verfügung stehenden regulären Oktaederplätze annähernd vollständig besetzt wurden (der an inneren Oberflächen sitzende Wasserstoff dürfte mengenmäßig kaum ins Gewicht fallen).

In diesem Ergebnis wird die auch aus früheren Untersuchungen /10/ bekannte Erscheinung der "Überbeladung" deutlich, d.h. es wird weit mehr Wasserstoff in das Gitter aufgenommen, als theoretisch zur Absättigung des jeweiligen magnetischen Moments des Wirtsmetalls notwendig ist. Wegen dieser unvermeidlichen (oktaedrischen) Überbeladung ist dasjenige Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Me})_{\min}$, das mindestens zur Aufhebung des je nach Legierungsgrad verbliebenen mittleren magnetischen Moments erforderlich ist, nicht unmittelbar abzulesen; es kann aber - wie weiter unten gezeigt werden soll - aus den vorliegenden Messungen dennoch ermittelt werden.

Aus Abb. 8.1 (a) geht weiter hervor, daß - ausgehend von reinem Nickel, bei dem praktisch Proportionalität zwischen der aus dem Gitter freigewordenen Wasserstoffmenge und dem Anstieg der Sättigungsmagnetisierung besteht - mit wachsendem Legierungsgrad ein zunehmend stärker "durchhängender" Kurvenverlauf auftritt. Dabei hinkt die Zunahme der Sättigungsmagnetisierung um so mehr dem abnehmenden Wasserstoffgehalt der jeweiligen Probe nach, je höher der Legierungsgrad des Ausgangsmaterials ist.

Es zeigt sich demnach hier die gleiche Tendenz, wie sie auch anhand des M_s -T-Verhaltens während der Hydridzersetzung bei diesen Systemen deutlich wurde; dies gilt speziell auch für das annähernd übereinstimmende Verhalten der Ni-Cr-Legierungen und von NiCu10, das einen vergleichbar niedrigen Legierungsgrad besitzt.

Die Befunde sind in Einklang mit den im vorigen Abschnitt dargestellten Vorstellungen hinsichtlich des unterschiedlichen Verlaufs der Hydridzersetzung in den einzelnen Systemen:

So ist ein linearer Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Was-

Wasserstoffkonzentration, wie er hier für Nickel in guter Näherung vorliegt, konsistent mit dem in Kap. 7.4 d gezeichneten Bild von den geometrischen Verhältnissen bei der Hydridzerersetzung in den Systemen mit niedrigem Legierungsgrad. Danach findet die Hydridzerersetzung bei diesen Systemen überwiegend in der Randzone von ferromagnetischen Inseln statt, die an den Korngrenzen entstehen und von dort in die (nicht-ferromagnetische) Hydridmatrix hineinwachsen. Diese Inseln sind bereits wieder wasserstofffrei bzw. bestehen aus α -Phase, die sich hier wegen der geringen Wasserstoffaufnahme-fähigkeit in magnetischer Hinsicht praktisch nicht vom Wirtsmetall unterscheidet.

Dagegen bleibt die im jeweiligen Stadium noch außerhalb dieser Zersetzungs-zonen liegende Hydridmatrix weitgehend unverändert erhalten (offensichtlich einschließlich des Überbeladungsanteils). Zwischenkonzentrationen treten dabei - gemäß der Konzentrationsspektren in Abb. 7.3 - nicht auf. Somit ist die mit fortschreitendem Hydridabbau ansteigende Magnetisierung ein direktes Maß für den praktisch wieder wasserstofffreien Probenanteil und muß dementsprechend mit einer proportionalen Abnahme der im Gitter enthaltenen Wasserstoffmenge verbunden sein.

Die mit steigendem Legierungsgrad zunehmende Abweichung vom linearen Verlauf ist folglich als Ausdruck des wachsenden homogenen Charakters der Hydridzerersetzung zu werten: wegen der in diesem Fall einheitlicheren Wasserstoffverarmung der Probe wird in der Anfangsphase der Wasserstoffdesorption primär die Überbeladung abgebaut und es tritt - wie dies auch anhand der Konzentrationsspektren in Abb. 7.5 deutlich wird - zunächst nur ein mengenmäßig geringer, im weiteren Verlauf der Wasserstoffdesorption dann immer schneller zunehmender Probenanteil mit Wasserstoffkonzentrationen kleiner als $(n_H/n_{Me})_{min}$ magnetisch in Erscheinung.

Damit wird auch verständlich, daß gemäß Abb. 8.1 (a) die Magnetisierungszunahme bei der Wasserstoffdesorption anfangs um so geringer ausfällt, je höher der Legierungsgrad der Metallmatrix ist, d.h. je tiefer der jeweilige $(n_H/n_{Me})_{min}$ -Wert (vgl. nachfolgende Tabelle 8.1) unter dem zu Beginn der Hydridzerersetzung vorliegenden maximalen Ausgangswert $(n_H/n_{Me})_{max}$ von etwa 0,9 liegt.

b) Bestimmung der Atomzahlverhältnisse n_H/n_{Me} zur Aufhebung des magnetischen Moments

Speziell in den letzten Stadien der Hydridzersetzung, wo der unterschiedlich große Überbeladungsanteil weitgehend abgebaut ist, muß sich somit jede weitere Verringerung der Wasserstoffkonzentration unmittelbar in einer entsprechenden Zunahme der d-Lückenzahl niederschlagen. Demzufolge sollte sich im Bereich niedriger n_H/n_{Me} -Werte bis zum Schnitt mit der Ordinate ein annähernd linearer $M_S/M_{So}-n_H/n_{Me}$ -Kurvenverlauf ergeben. Die rückwärtige lineare Extrapolation dieses Kurvenstücks (in Richtung höherer n_H/n_{Me} -Werte) müßte dabei auf einen Schnittpunkt mit der Abszisse - Magnetisierung Null entsprechend - hinzielen, der dem Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Me})_{min}$ für die betreffende Legierung entspricht. In Abb. 8.1 (a) ist dies am Beispiel von NiCu10-H verdeutlicht (strich-punktierte Linie).

Anhand der vorliegenden Meßpunkte ist bei dieser Vorgehensweise allerdings nur eine Abschätzung der $(n_H/n_{Me})_{min}$ -Werte möglich. Letztere stimmen dennoch im Fall der Ni-Cu-Reihe* innerhalb der hierbei zu erwartenden Genauigkeit zufriedenstellend mit den theoretischen Werten überein, die aus der d-Band-Besetzung der entsprechenden wasserstofffreien Legierung /18/ resultieren (vgl. hierzu Tabelle 8.1).

Wesentlich präziser konnten die Atomzahlverhältnisse $(n_H/n_{Me})_{min}$ für die Ni-Cu-Reihe durch das folgende Verfahren ermittelt werden. Bei diesem wurde wieder von der Überlegung ausgegangen, daß der Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und d-Lückenauffüllung mit fortschreitender Hydridzersetzung wegen des zunehmenden Abbaus des störenden Überbeladungsanteils immer klarer zum Vorschein kommen muß. Im einzelnen wurde deshalb so vorgegangen, daß eine Folge von für die betrachteten Ni-Cu-Legierungen magnetisch gleichwertigen Desorptionszuständen durch jeweils einheitliche M_S/M_{So} -Werte vorgegeben und aus

* Bei den sich im Legierungsgrad kaum unterscheidenden Ni-Cr-Legierungen bleibt offensichtlich bis gegen Schluß der Hydridzersetzung ein hinsichtlich dieser Auswertung störender Überbeladungsanteil erhalten.

den Meßkurven die dazugehörigen Atomzahlverhältnisse n_H/n_{Me} entnommen wurden. Für die hier gewählten M_s/M_{s0} -Werte von 20%, 40%, 60% und 80% ergaben sich diese aus den Schnittpunkten der in Abb. 8.1 (a) gestrichelt gezeichneten Horizontalen A,B,C,D mit den Meßkurven. Die so für die verschiedenen Ni-Cu-Legierungen gewonnenen (n_H/n_{Me}) -Werte sind in Abb. 8.1 (b) gegen die Cu-Konzentration aufgetragen.

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß die Wasserstoffkonzentration, die zu einer für alle Legierungen äquivalenten Reduzierung des jeweiligen magnetischen Moments (z.B. um die Hälfte) erforderlich ist, mit wachsendem Cu-Gehalt annähernd linear abnimmt. Dabei wird speziell bei den Kurven C und D, die Zustände mit weitgehend beseitigtem Überbeladungsanteil repräsentieren, bei einem Cu-Gehalt von 60 at.% der Wert Null erreicht. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Parallelität zwischen Wasserstoffeinbau und der Besetzung leerer Zustände im 3d-Band (bei 60 at.% Cu sind die d-Lücken des Nickels vollständig aufgefüllt /18/).

Aus Kurve D der Abb.8.1 (b) (hier ist $M_s/M_{s0} = 80\%$) können nun speziell die besonders interessierenden Atomzahlverhältnisse $(n_H/n_{Me})_{min}$ für die verschiedenen Legierungen ermittelt werden:

So ist beispielsweise für Nickel aus dem Schnittpunkt der Kurve D mit der Ordinate abzulesen, daß für die in dieser Desorptionsstufe 20%-ige Reduzierung der Magnetisierung ein Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Ni})_{min}$ von 0,12, für die 100%-ige Reduzierung also ein Wert von 0,6, notwendig ist.

Dieser Wert stimmt zahlenmäßig gut mit dem magnetischen Moment (in μ_B pro Atom) bzw. mit der Anzahl der d-Lücken des Nickels überein /18/. Er ist außerdem identisch mit dem aus Neutronenbeugungsexperimenten bestimmten minimalen Atomzahlverhältnis /6/.

In analoger Weise kann nun für jede der Ni-Cu-Legierungen mit 10; 23,6; 28,5; 37 und 40 at.% Cu verfahren werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

Sie zeigen, daß das zum Verschwinden des magnetischen Moments erforderliche Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Me})_{min}$ nach Maßgabe des Cu-Gehalts reduziert ist und zahlenmäßig dem jeweiligen magnetische Moment bzw. der je nach Cu-Gehalt noch verbliebenen Anzahl der d-Lücken der

	$(n_H/n_{Me})_{\min}$ (exp.)*	mittl. mag. Moment pro Atom (in μ_B)
Ni	0,6	0,6
NiCu10	0,5	0,5
NiCu23,6	0,36	0,364
NiCu28,5	0,32	0,315
NiCu37	0,23	0,23
NiCu40	0,19	0,2

* Fehler: $\pm 0,02$

Tabelle 8.: Atomzahlverhältnis $(n_H/n_{Me})_{\min}$ (linke Spalte), ermittelt aus Abb. 8.1, und mittleres magnetisches Moment (rechte Spalte), berechnet nach /18/ mittels der Beziehung $\mu = \mu_B (0,6 - x)$, für verschiedene Ni-Cu-Legierungen (der Wert 0,6 entspricht der Anzahl der d-Lücken von Ni; x - Cu-Konzentration).

wasserstofffreien Legierung entspricht.

Dieser Befund bekräftigt erneut die Äquivalenz von Wasserstoff und Kupfer im Hinblick auf die Beeinflussung des magnetischen Moments des Nickels und bestätigt ferner die in Kap. 7.2 gemachte Annahme eines linear mit steigender Wasserstoffkonzentration abnehmenden magnetischen Moments.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, daß die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit anderen experimentellen Befunden /6,10,16/ sowie mit den schon mehrfach erwähnten bandtheoretischen Vorstellungen /18/ sind und sich außerdem in das in Kap. 6 und 7 gezeichnete Bild von der Hydridersetzung in diesen Systemen einfügen.

Anmerkungen zur

a) Bestimmung der spontanen Magnetisierung aus der Magnetisierungs- kurve $M(H)$

Die spontane Magnetisierung (oder Sättigungsmagnetisierung) M_S ist definiert als die im äußeren Feld $H = 0$ unter der gegensätzlichen Wirkung von Weiss'schem Molekularfeld und thermischer Bewegung der atomaren magnetischen Momente im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Magnetisierung (s. z.B. /45/). Die spontane Magnetisierung besitzt bei der Temperatur $T = 0$ K ihren größten Wert $M_S(0K)$, welcher gleich der Magnetisierung ist, die bei einer beliebigen Temperatur T durch Einwirkung eines unendlich hohen Feldes H erreicht wird. Ein unendlich hohes Feld bewirkt ein vollständiges Ausrichten der atomaren magnetischen Momente parallel zur Feldrichtung, weshalb der Wert $M_S(0K)$ auch als absolute Sättigung bezeichnet wird.

Mit zunehmender Temperatur T nimmt die spontane Magnetisierung M_S infolge einer wachsenden Zahl thermisch fehlgeordneter Spinmomente ab. Für die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ gilt gemäß der Molekularfeldtheorie (für $H = 0$) die Beziehung

$$(1) \quad M_S(T)/M_S(0K) = B_J \left(3J/(J+1) \cdot (M_S(T)/M_S(0K)) / (T/T_C) \right),$$

wobei T_C die Curie-Temperatur und B_J die Brillouin-Funktion zur (Drehimpuls-)Quantenzahl J ist. Aus dieser impliziten Gleichung zwischen den reduzierten Variablen $M_S(T)/M_S(0K)$ und T/T_C folgt für alle ferromagnetischen Systeme mit gleicher Quantenzahl J dieselbe Funktion $M_S(T)/M_S(0K) = f(T/T_C)$. Im Fall des Nickels beispielsweise werden die Meßwerte /115/ am besten durch die für $J = 1/2$ berechnete Kurve angenähert.

Bei tiefen Temperaturen ($T < 0,25 T_C$) wird das Temperaturverhalten der spontanen Magnetisierung in erster Näherung durch ein Potenz-

gesetz der Form

$$(2) \quad M_s(T) = M_s(0K) (1 - CT^n)$$

beschrieben, wobei die Spinwellentheorie von Bloch /116/ für n den Wert $3/2$ liefert (speziell für Nickel ist außerdem $C = 0,11/T_C$).

Die spontane Magnetisierung im Feld $H = 0$ kann nicht ohne weiteres gemessen werden. Um die spontan magnetisierten Bezirke in einem Kristall gegen die praktisch immer vorhandenen Anisotropiekräfte einheitlich auszurichten, bedarf es einer endlichen Feldstärke H . Mit der Anwendung des Magnetfeldes ist gleichzeitig eine Ausrichtung von (bei $T > 0$ K) thermisch fehlgeordneten Spins verbunden, wodurch es zu einer Vergrößerung der spontanen Magnetisierung über ihren thermodynamischen Gleichgewichtswert $M_s(T)$ im Feld $H = 0$ hinaus kommt (Paraprozeß).

Dem Magnetisierungsverlauf $M(H)$, der auf der reversiblen Drehung der spontanen Magnetisierung in den Anisotropiefeldern beruht und bei hinreichend hohen Magnetfeldstärken praktisch horizontal wird, überlagert sich daher die Magnetisierungskurve des Paraprozesses, die auch bei hohen Feldern keine Sättigung erreicht. Der M - H -Verlauf im Bereich höherer Feldstärken kann dementsprechend (bei hinreichend tiefen Temperaturen) durch das Einmündungsgesetz

$$(3) \quad M(H,T) = M_s(T) (1 - a/H - b/H^2) + \chi_0 H$$

beschrieben werden. Dabei ist der erste Term den Drehprozessen, der zweite dem Paraprozeß zuzuordnen; die Konstanten a , b , χ_0 können aus der gemessenen Magnetisierungskurve $M(H)$ näherungsweise ermittelt werden. Die spontane Magnetisierung $M_s(T)$ läßt sich dann nach Gl. (3) berechnen.

Eine Unsicherheit dieser Methode zur Bestimmung von $M_s(T)$ besteht darin, daß hierbei die Suszeptibilität χ_0 des Paraprozesses entgegen der Theorie als feldstärkeunabhängig vorausgesetzt wird.

Nach Gl. (3) steigt die Magnetisierungskurve $M(H)$ in hinreichend hohen Feldern praktisch linear mit H an /45/. Die spontane Magnetisie-

rung bei der betreffenden Temperatur wird deshalb häufig näherungsweise durch Extrapolation des linearen Kurvenbereichs auf $H = 0$ ermittelt.

Auch im vorliegenden Fall wurde dieses vereinfachte Verfahren zur Auswertung der Magnetisierungskurve $M(H)$ angewandt. Die untersuchten Materialien zeigten in allen Probenzuständen im Feldstärkebereich oberhalb von 50×10^3 A/m einen annähernd linearen M-H-Auslauf, so daß die Extrapolation auf $H = 0$ (durch Berechnung einer Ausgleichsgeraden unmittelbar bei der Messung innerhalb des Meßprogramms) mit hinreichender Sicherheit möglich war.

Eine Überprüfung der so erhaltenen Magnetisierungswerte anhand der nach Gl. (3) berechneten $M_S(T)$ -Werte ergab, daß die Abweichungen innerhalb von 5 % lagen. Dabei zeigte sich in der Praxis, daß das Verfahren zur Bestimmung der spontanen Magnetisierung nach Gl. (3) empfindlich auf Schwankungen der Meßwerte innerhalb der auszuwertenden M-H-Kurve reagiert, woraus sich Unsicherheiten im Hinblick auf die ermittelten $M_S(T)$ -Werte ergeben können, die in der gleichen Größenordnung liegen.

Die Auswertung der gemessenen M-H-Kurven nach Gl. (3) hätte daher gegenüber dem gewählten Auswerteverfahren der linearen Extrapolation keine nennenswerte Steigerung der Genauigkeit bei der Bestimmung der spontanen Magnetisierung erbracht. Insbesondere die M_S -T-Abhängigkeit wird durch das jeweils angewandte Auswerteverfahren nicht grundsätzlich berührt.

Schließlich kann der Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ in guter Näherung auch durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei einer konstanten Feldstärke H_0 erhalten werden /45/. Letztere sollte gerade so hoch sein, daß die betreffenden Materialien bei allen in Frage kommenden Temperaturen magnetisch hinreichend gesättigt werden können (s. weiter unten). Bei Anwendung wesentlich höherer Feldstärken würden vor allem bei Annäherung an die Curie-Temperatur wegen des dort zunehmend ins Gewicht fallenden Paramagnetismus scheinbar höhere Magnetisierungswerte gemessen werden und die Temperaturabhängigkeit der bei konstanter Feldstärke gemessenen Magnetisierung immer stärker von der spontanen Magnetisierung ab-

weichen.

Im vorliegenden Fall zeigte sich, daß die bei dieser Verfahrensweise auftretenden maximalen Abweichungen des $M(H_0)$ - T -Verlaufs von der M_S - T -Kurve im gesamten betrachteten Temperaturbereich ebenfalls innerhalb der oben angegebenen Grenzen von etwa 5 % lagen, wenn H_0 aus einem begrenzten Feldstärkebereich nahe der Einmündung der Magnetisierungskurve in den annähernd linearen Auslauf gewählt wurde. Der jeweils geeignete H_0 -Wert konnte für die einzelnen Systeme anhand von Vergleichsmessungen bei wenigen herausgegriffenen Temperaturen festgelegt werden.

Die Bestimmung der zugehörigen Magnetisierung erfolgte dabei im Rahmen des bereits ausführlich dargelegten programmgesteuerten Meßablaufs (s. hierzu Kap. 3.6). Hiermit war eine Möglichkeit gegeben, die Zuverlässigkeit der nach dem oben beschriebenen Extrapolationsverfahren ermittelten, für die weitere Auswertung herangezogenen Magnetisierungswerte zu überprüfen.

b) Curie-Temperatur (bzw. Curie-Gebiet)

Die Curie-Temperatur T_C ist als diejenige Temperatur definiert, unterhalb der die spontane Magnetisierung thermodynamisch stabil ist /45/. Der magnetische Phasenübergang, der mit Erreichen von T_C erfolgt, ist gekennzeichnet durch das kritische Verhalten zahlreicher physikalischer Eigenschaften (wie magnetische Suszeptibilität, spezifische Wärme, Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands, etc.), die umgekehrt auch zur T_C -Bestimmung genutzt werden können. Die Bestimmung der Curie-Temperatur speziell mittels der Methode der thermodynamischen Koeffizienten wird in /75/ erläutert. Eine ausführliche Behandlung der im Bereich der Curie-Temperatur auftretenden kritischen Phänomene ist in /117/ enthalten.

Die mit verschiedenen Meßmethoden ermittelten Werte für die Curie-Temperatur stimmen nur bei reinen Metallen annähernd überein. Die bei Legierungen auftretenden Diskrepanzen sind durch den unterschiedlichen Einfluß von Konzentrationsschwankungen auf die jeweils untersuchten physikalischen Eigenschaften bedingt (s. hierzu auch /75/).

Dies führt auch dazu, daß mit zunehmendem Legierungsgrad die Divergenz der genannten physikalischen Größen immer weniger deutlich wird.

Auch bei reinen Metallen verschwindet die spontane Magnetisierung nicht plötzlich bei einer bestimmten Temperatur, sondern erst allmählich innerhalb eines endlichen Temperaturbereichs (Curie-Gebiet). Im Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ macht sich dies in Form eines flachen Auslaufs der M_S -T-Kurve im Übergangsbereich vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Verhalten bemerkbar. Der steile Magnetisierungsabfall nahe der Curie-Temperatur entspricht dabei dem Verschwinden der ferromagnetischen Fernordnung, während die Nahordnung innerhalb kleiner Bereiche erst allmählich mit weiter steigender Temperatur zerstört wird.

Bei homogenen Legierungen nimmt die Breite des Curie-Gebiets mit wachsender Konzentration der zulegierten Komponente zu, und zwar - wie erwähnt - infolge unvermeidlicher lokaler Konzentrationsschwankungen der Legierungspartner. Im Fall merklicher Konzentrationsunterschiede auch in makroskopischen Bereichen des Materials liegt schließlich keine definierte, für die gesamte Probe repräsentative Curie-Temperatur mehr vor, sondern - da T_C i.a. von der Konzentration abhängt - eine entsprechende Curie-Temperatur-Verteilung.

Der M_S -T-Verlauf vor allem auch im Bereich des Curie-Gebiets wird dabei durch die Konzentrationsverteilung der Legierungspartner bestimmt /45,52,53/, speziell im Fall der in dieser Arbeit interessierenden Me-H-Systeme also durch die des Wasserstoffs - wie dies in Kap. 7 ausführlich dargelegt ist.

Der steilste Abfall der Magnetisierung erfolgt gewöhnlich bei derjenigen Temperatur, bei der im Bereich des Maximums der Konzentrationsverteilung (Konzentration mit dem mengenmäßig größten Anteil an der betreffenden Probe) die ferromagnetische Ordnung aufgehoben wird. Im vorliegenden Fall (s. Kap. 6.1) wird diese Temperatur als "mittlere Curie-Temperatur" bezeichnet (sie ist somit nicht zwangsläufig identisch mit dem durch die spezielle Form der Wasserstoff-Konzentrationsverteilung bestimmten Mittelwert der Gesamtheit der vorkommenden Curie-Temperaturen).

Diese "mittlere Curie-Temperatur", die in der Arbeit im Hinblick

darauf, daß in den betreffenden Probenzuständen kein definiertes, einheitliches T_C vorliegt, auch einfach Curie-Temperatur genannt wird, kann unmittelbar anhand des Maximums der differentiellen M_S -T-Kurve abgelesen werden. Dabei ist festzuhalten, daß sie - i.G. zur Curie-Temperatur reiner Metalle oder homogener Legierungen - keine für das betreffende System charakteristische Größe darstellt. Im vorliegenden Fall ist jedoch nach dem bisher Dargelegten aus ihrem Verhalten im Verlauf der Zersetzung von Hydriden (s. Abb. 6.12) auf entsprechende Veränderungen der Wasserstoff-Konzentrationsverteilung zu schließen, wobei sich die in Kap. 6.2 diskutierten grundsätzlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen ergeben.

Bei der magnetothermischen Analyse der M_S -T-Kurven zur Berechnung der Konzentrationsverteilungen des Wasserstoffs in den einzelnen Probenzuständen geht diese "mittlere Curie-Temperatur" dagegen nicht ein. Wie in Kap. 7.3 erläutert, wird hierfür allein die vergleichsweise genau zu bestimmende und zusätzlich durch Literaturwerte (z.B. /49/) überprüfbare Curie-Temperatur der wasserstofffreien Legierung benötigt.

Dieser T_C -Wert kann dabei nach der "Methode der thermodynamischen Koeffizienten" /75/ oder einfach durch Extrapolation des $M_S(T)$ - bzw. des $M_S^2(T)$ -Verlaufs auf $M_S = 0$ bzw. $M_S^2 = 0$ /45/ bestimmt werden, wobei sich im vorliegenden Fall jeweils annähernd übereinstimmende Werte ergaben.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß die durch die Wahl vereinfachter Auswerteverfahren sowohl bei der T_C -Bestimmung wie auch bei der Ermittlung der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ in Kauf genommenen Abweichungen (im %-Bereich) vom jeweils wahren Wert in Anbetracht der erheblichen Veränderungen des M_S -T-Kurvenverlaufs, die bei den hier untersuchten Prozessen in den Me-H-Systemen auftreten, ohne nennenswerte Bedeutung sind.

Literaturverzeichnis

1. W. M. Mueller, I. P. Blackledge, G. G. Libowitz (Hrsg.), Metal Hydrides, Academic Press (New York 1968).
 2. B. Svensson, Ann. d. Phys. 18, 299 (1935).
 3. H. J. Bauer, E. Schmidbauer, Naturwiss. 11, 425 (1961); Z. Physik 164, 367 (1961).
 4. B. Baranowski, M. Smialowski, Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim. 7, 663 (1959).
 5. B. Baranowski, Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim. 10, 451 (1962).
 6. E. O. Wollan, J. W. Cable, W. C. Koehler, J. Phys. Chem. Solids 24, 1141 (1963).
 7. A. Janko, Naturwiss. 47, 225 (1960).
 8. B. Baranowski, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76, 714 (1972).
 9. B. Baranowski, in: Metal Hydrides, NATO ASI Series, Ser. B: Physics 76, 193 (1981).
 10. H. J. Bauer, G. Berninger, G. J. Zimmermann, Z. Naturf. 23a, 2023 (1968).
 11. Z. Szlarska-Smialowska, Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. 8, 305 (1960).
 12. H. J. Bauer, Z. Physik. 177, 1 (1964).
 13. H. J. Bauer, in: Metal Hydrides, NATO ASI Series, Ser. B: Physics 76, 313 (1981).
 14. W. Andrä, phys. stat. sol. 1, K135 (1961).
 15. L. Kozłowski, S. Kubiak, phys. stat. sol. 3, K177 (1963).
 16. H. J. Bauer, M. Becker, H. Pretsch, M. Zwick, phys. stat. sol. (a) 7, 445 (1978).
 17. V. YE. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva, YE. G. Ponjatovskij, V. G. Thiessen, Phys. Met. Metal. 53, 47 (1982).
- YE. G. Ponjatovskij, V. YE. Antonov, I. T. Belash, in: Advances in Science and Technology in the USSR, Physics Series, Problems in Solid-State Physics, ed. A. N. Prokhorov, A. S. Prokhorov, Mir Publishers Moscow (1984).

18. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Oxford 1936).
19. A. N. Nigam, Curr. Sci. 33, 76 (1964).
20. A. Faessler, R. Schmid, Z. Phys. 190, 10 (1966).
21. B. Baranowski, Acta Met 12, 322 (1964).
22. H. J. Bauer, U. Thomas, Z. Naturf. 21a, 216 (1966).
23. H. J. Bauer, D. Jonitz, Z. angew. Physik 28, 40 (1969).
24. H. J. Bauer, O. Ruczka, Z. angew. Physik 21, 18 (1966).
25. H. J. Bauer, E. Pfrenger, K. Stierstadt, Z. Naturf. 22a, 546 (1967).
26. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Company (New York 1958).
27. G. M. Schwab, F. v. Stutterheim, Z. Naturf. 24a, 1607 (1969).
28. L. Vegard, Z. Phys. 5, 21 (1921).
29. W. E. Burgers, J. C. M. Basart, Z. Krist. 75, 155 (1930).
30. E. A. Owen, L. Pickup, Z. Krist. 88, 166 (1934).
31. H. Danan, A. Herr, A. J. P. Meyer, J. appl. Phys. 39, 669 (1968).
32. S. A. Ahern, M. J. C. Martin, W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. A 248, 145 (1958).
33. A. Arrot, Carnegie Inst. Techn. Rep., (1954).
34. S. Mishra, Int. J. Magn. 5, 363 (1974).
35. H. J. Bauer, Z. Naturf. 22a, 1468 (1967).
36. G. Zimmermann, H. J. Bauer, Phys. Verh. 5, 406 (1968).
37. H. J. Bauer, Z. angew. Phys. 26, 87 (1969).
38. E. R. Jette, V. H. Nordstrom, B. Quenneau, F. Foote, Trans. Am. Inst. Min. Metallurg. Engrs. 111, 361 (1934).
39. G. J. Zimmermann, H. J. Bauer, Z. Phys. 229, 154 (1969).
40. M. J. Besnus, Y. Gottehrer, G. Munschy, phys. stat. sol. (b) 49, 597 (1972).
41. H. J. Bauer, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 1267 (1980).

42. S. M. Filipek, H. J. Bauer, B. Baranowski, Paper AC4-4, IX AIRAPT Int. High Pressure Conf., Albany, N.Y., USA, Juli 1983.
43. W. Gerlach, Z. Metallkde 29, 124 (1937).
44. W. Gerlach, Z. Metallkde 29, 102 (1937); 4, 281 (1949).
45. E. Kneller, Ferromagnetismus, Springer-Verlag (1962).
46. A. E. Berkowitz, Constitution of Multiphase Alloys, in: Magnetism and Metallurgy, Hrsg.: A. E. Berkowitz, E. Kneller, Academic Press, N.Y. (1969).
47. R. M. Bozorth, Ferromagnetism, The Bell Laboratories Series (1951).
48. R. Becker, W. Döring, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin (1939).
49. K. Hoselitz, Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys, Oxford (1952).
50. W. Gerlach, in: Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Hrsg.: R. Becker, Springer-Verlag Berlin (1938).
51. W. Gerlach, Z. Metallkde 30, 77 (1938).
52. W. Köster, J. Raffelsieper, Z. Metallkde 42, 387 (1951).
53. W. Köster, J. Raffelsieper, Z. Metallkde 43, 37 (1952).
54. W. E. Martin, J. Wieser, J. Phys. E: Sci. Instrum. 18, 342 (1985).
55. F. Förster, Z. Metallkde 32, 184 (1940).
56. E. C. Crittenden, A. A. Hudimac, R. I. Strough, Rev. Sci. Instrum., 22, 872 (1951).
57. H. J. Oguey, Rev. Sci. Instrum. 31, 701 (1960).
58. A. T. English, Rev. Sci. Instrum. 39, 1346 (1968).
59. H. Fay, Rev. Sci. Instrum. 43, 1274 (1972).
60. R. Kumar, K. Chandra, J. Phys. E: Sci. Instrum. 10, 443 (1982).
61. W. E. Martin, J. Wieser, J. Phys. E: Sci. Instrum. 10, 443 (1982).
62. U. Tietze, Ch. Schenk, Halbleiter-Schaltungstechnik, Springer-Verlag (1980).

63. W. Herzog, Oszillatoren und Schwingkristalle, Springer-Verlag (1958).
64. W. E. Martin, H. J. Bauer, Tagungsbeitrag zu 'III Congres International Hydrogene et Matériaux', Vol. 1, 7.-11.6.1982, Paris.
65. F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn, T. O. Paine, J. Appl. Phys. 28, 344 (1957).
66. L. J. Dijkstra, C. Wert, Phys. Rev. 79, 979 (1950).
67. W. Gerlach, J. v. Rennenkampff, A. Brill, Z. Metallkde 39, 130 (1948).
68. G. Tamman, W. Oelsen, Z. anorg. allg. Chemie 186, 257 (1930).
69. B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. geol. geogr. 7, 907 (1959).
70. W. Köster, W. Dannöhl, Z. Metallkde 27, 220 (1935).
71. E. Kneller, in: Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve, Hrsg.: W. Köster, Springer-Verlag (1956).
72. W. S. Gorsky, Z. Physik SU 8, 457 (1935).
73. A. Kußmann, H. Wollenberger, Z. Metallkde 54, 521 (1963).
74. C. G. Robbins, H. Claus, P. A. Beck, J. Appl. Phys. 40, 2269 (1969).
75. K. P. Belov, Magnetic Transitions, N.Y. (1959).
76. J. Kranz, C. Bodewig, Z. f. Physik 142, 396 (1955).
77. E. Biedermann, E. Kneller, Z. Metallkde 47, 760 (1956).
78. E. Vogt, W. Henning, A. Hahn, Berichte der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus, Stuttgart (1958).
79. D. Schultze, Naturwiss. 47, 128 (1960).
80. K. Ludwig, private Mitteilung.
81. G. Bacherer, private Mitteilung.
82. W. Köster, W. Dannöhl, Z. Metallkde 28, 248 (1936).
83. B. Baranowski, S. Majchrzak, Roczn. Chemii. 42, 1137 (1968).
84. D. Jonitz, H. J. Bauer, Z. Naturforsch. 33a, 1599 (1978).

85. U. Dehlinger, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin (1955).
86. U. Dehlinger, Z. Metallkde 29, 401 (1937).
87. G. Masing, in: Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Hrsg.: R. Becker, Springer-Verlag, Berlin (1938).
88. I. Kunkel, Zulassungsarbeit, Physikal. Inst. d. Univ. München (1949).
89. G. Masing, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Springer-Verlag, 1950.
90. G. Schulze, Metallphysik, Akademie-Verlag, Berlin (1967).
91. H. U. Daniel, H. J. Bauer, J. Mag. Mat. 6, 302 (1977).
92. K. Torkar, H. Götz, Z. Metallkde 46, 371 (1955).
93. K. M. Guggenheimer, H. Heitler, K. Hoselitz, J. Iron and Steel Inst. 158, 192 (1948).
94. H. Bisswanger, R. Sizmann, Radiation Effects 24, 79 (1975).
95. J. Kranz, C. Bodewig, Z. Phys. 142, 396 (1955).
96. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).
97. C. Reinsch, Num. Mathem. 10, 177 (1967).
98. W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1955).
99. U. Dehlinger, Umwandlungen und Ausscheidungen im kristallinen Zustand, in: Handbuch der Physik, Hrsg. S. Flügge, Springer-Verlag (1955).
100. R. W. Cahn, Physical Metallurgy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1965).
101. U. Dehlinger, Arch. Eisenhüttenwesen 10, 101 (1936/37).
102. G. v. Göler, G. Sachs, Naturwiss. 17, 10 (1929).
103. E. Volk, W. Dannöhl, G. Masing, Z. Metallkde 30, 113 (1938).
104. H. Brodowsky, E. Poeschl, Z. Phys. Chem. N. F. 44, 143 (1965).
105. YE. G. Ponijatovski, V. YE. Antonov, I. T. Belash, D.A.N. S.S.S.R. 224, 607 (1975).

106. H.-U. Daniel, Diplomarbeit, Sektion Physik, Univ. München (1977).
107. B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. geol. geogr. 7, 907 (1959).
108. S. v. Aufschneider, H. J. Bauer, Z. angew. Phys. 17, 209 (1964).
109. K. A. Moon, E. T. Clegg, J. Electrochem. Soc. 113, 1267 (1966).
110. A. Mituya, K. Sekine, G. Toda, J. Res. Inst. Cat. 15, 21 (1967).
111. G. Bohmholdt, E. Wicke, Z. Phys. Chem. N. F. 56, 133 (1967).
112. J. Völkl, G. Alefeld, in: Topics in Applied Physics Vol. 28, Hydrogen in Metals I, S. 321, Springer-Verlag (1978).
113. H. Wagner, H. Horner, Advances in Physics 23, 587 (1974).
114. J. Völkl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 797 (1972).
115. P. Weiss, R. Forrer, Ann. Phys., Paris, 5, 153 (1926).
116. F. Bloch, Z. Phys. 61, 206 (1930).
117. H. E. Stanley, Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford (1971).

A N H A N G

Anhang 1a: Datenakkumulierung nach dem Signal-Averaging Konzept im Meßwerterfassungssystem:

Das verstärkte Meßsignal dM/dt wird mit einer Sample-and-Hold Technik (S/H) abgetastet und gemäß der Taktfrequenz von 102,4 kHz ('system clock') in insgesamt 2048 diskrete Meßwerte ('samples') aufgelöst. Pro Meßwert steht somit jeweils ein Taktintervall ΔT von 10 μs Dauer für Erfassung, Digitalisierung und Speicherung zur Verfügung. Abb. A.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der entsprechenden Steuersignale. Der verwendete ADC (Model EH12B3; Fa. DATEL) arbeitet auf der Basis der 'successive approximation' und besitzt eine 'conversion time' von 2 μs sowie 12 bit Auflösung (11 Datenbits + Vorzeichenbit im bipolaren Betrieb) bei ± 5 V Eingangsspannung. Die digitalisierten Meßwerte werden in Zweierkomplementdarstellung ausgegeben, d.h. es entsprechen $+FS-1LSB$ bzw. $-FS$ den 'output-codings' 0111 1111 1111 bzw. 1000 0000 0000.

Erfassung und Digitalisierung eines Meßwertes:

Mit der Aufwärtsflanke des 10 μs -Taktes (s. Signal 'SYSTEM CLOCK' in Abb. 10.1) beginnt die 'acquisition time': Der zu diesem Zeitpunkt anliegende Momentanwert der analogen Signalspannung wird während der Konvertierungszeit des ADC durch einen Sample-and-Hold Verstärker (Model SHM-6GC; Fa. Datel) konstant gehalten, erscheint nach 4 μs als digitales 12 bit-Wort am ADC-Ausgang (s. Signal ADC DATA in Abb. A.1), und wird mit der 1 μs später folgenden Abwärtsflanke desselben Taktes als Meßwert in einem 'buffer'-Register (HEF4076), der sog. Arithmetik-Einheit (s. Abb. 3.2), zwischengespeichert. Das 'digital control'-Signal für den S/H sowie die Konvertierungsimpulse für den ADC werden über Gatter aus den Taktimpulsen abgeleitet.

Speicherung:

Die Arithmetik-Einheit enthält ein weiteres Register, das 'Read Data Latch' (HEF40174), und den 'Adder' (HEF4008). Sie ist über 'tri-state buffer' (HEF40097) mit den Datenanschlüssen der RAM-Bausteine des Memorys verbunden. Die dem jeweiligen Taktintervall zugeordnete Memoryadresse wird durch ein 11 bit-Adressenwort über den Adressenbus

durch den ADDRESS COUNTER (12 bit-Binärzähler; HEF4040) aktiviert, der mit jedem Taktimpuls um 1 weiterzählt und somit nacheinander alle 2048 Adressen aufruft (s. Signal ADDRESS ADVANCE in Abb. A.1). Der Inhalt der jeweils angezeigten Memoryadresse, d.h. die Summe entsprechender Meßwerte aus allen vorangegangenen Scans, wird während der 'Read'-Phase innerhalb der ersten Takthälfte in das 'Read Data Latch' ausgelesen. Mit Beginn der zweiten Takthälfte stehen dem 'Adder' somit beide Eingangsgrößen zur Addition zur Verfügung. Die Summe aus beiden wird während der 'Write'-Phase in die entsprechende Memoryadresse zurückgeschrieben.

Mit der Aufwärtsflanke des darauffolgenden Clock-Taktes wird durch Inkrementieren des ADDRESS COUNTERS die nächste Memoryadresse aktiviert und der Vorgang wiederholt sich mit dem neuen Meßwert. Sind alle 2048 Memoryadressen durchgezählt, ist ein Erfassungszyklus ('scan') beendet. Der SCAN COUNTER (HEF4516; Kaskade aus vier 4 bit-Zählern) wird um 1 erniedrigt und der nächste Erfassungszyklus beginnt. Steht der SCAN COUNTER nach fortgesetztem Dekrementieren auf Null, ist der Meßvorgang beendet.

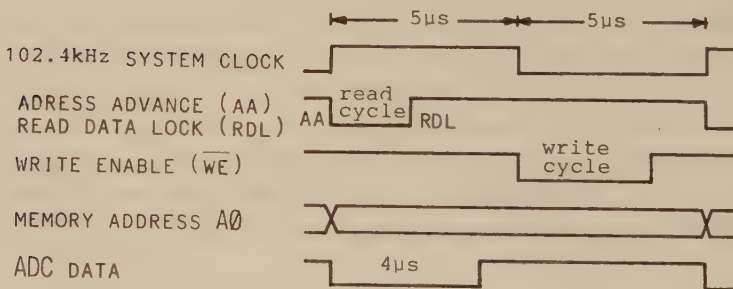


Abb. A.1. Zeitlicher Verlauf der Steuersignale für die Datenerfassung.

Anhang 1b: Regelkreis zur netzsynchronen Nachführung der Taktfrequenz

Die in Kap. 3.3 geschilderte Frequenzanpassung geschieht mit Hilfe eines digitalen Regelkreises, dessen Blockschaltbild in Abb. A.2 wiedergegeben ist.

Der ERROR DETECTOR, ein Binärzähler hier in der Funktion eines Ist-Sollwert-Vergleichers (HEF 40161), wird mit der momentanen Oszillatorfrequenz hochgezählt und zum Beginn jeder Netzperiode zurückgesetzt. Bei Sollbedingungen (d.h. konstanter Netzfrequenz) steht der Zähler am Ende einer Netzperiode (nach 128-fachem Überlauf) exakt auf 0, gleichgültig welchen Absolutwert die Netzfrequenz gerade besitzt. Eine Änderung der Netzfrequenz führt dazu, daß der ERROR DETECTOR zu einem anderen Zeitpunkt zurückgesetzt wird und der Zählerstand um so mehr von Null abweicht, je größer die Frequenzschwankung war. Der ERROR DETECTOR liefert somit eine geeignete Korrekturgröße (Regelabweichung) zur Frequenznachführung, die jeweils 50 ns vor dem nächsten Reset-Impuls in ein Register (HEF40175) übernommen und einem 12 bit-DAC (Model 80CBI-V; Fa. Burr Brown) zugeführt wird (s. Abb. A.2).

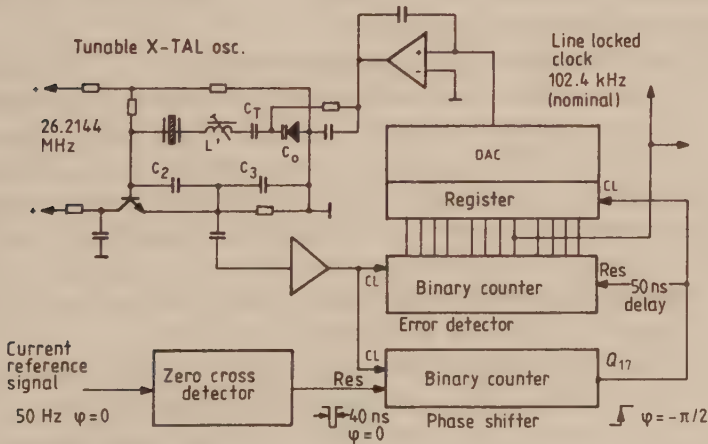


Abb. A.2. Schematisiertes Schaltbild des "ziehbaren" Oszillators einschl. Regelkreis zur Nachführung der Taktfrequenz (nach /54/).

Die in eine analoge Spannung umgewandelte Regelabweichung wird über ein Integrierglied in den Oszillator eingespeist und führt zu einer entsprechenden Änderung der negativen Vorspannung an der Kapazitätsdiode (Stellgröße). Die Zeitkonstante $\tau=RC$ des Integrators ist so bemessen, daß der Regelkreis bei kurzzeitigen Frequenzstörungen keine Überreaktion zeigt und nicht aus dem Regelbereich ausbricht.

Mit diesem Konzept wird sichergestellt, daß die von der Oszillatorfrequenz abgeleitete Taktfrequenz (Nennwert 102,4 kHz) laufend auf den 2048-fachen Wert der momentanen Netzfrequenz eingeregelt wird, und somit ein Signaldurchlauf stets 2048 gleich lange Taktintervalle ΔT umfaßt.

Zum Zurücksetzen des ERROR DETECTORS (s. oben) muß der Beginn der Netzperiode exakt bestimmt werden können. Dies geschieht mit Hilfe des in Kap. 2 bereits erwähnten am Widerstand R im Primärstromkreis abfallenden Spannungssignals, das in Phase und Amplitude proportional zum Feldstrom und somit netzsynchron ist. Bei jedem Nulldurchgang dieses Signals mit passendem Vorzeichenwechsel wird vom ZERO CROSSING DETECTOR (Komparator LM311 mit positiver Rückkopplung bzw. "Mitkopplung") ein 40 ns breiter Impuls erzeugt, der im Prinzip zum Zurücksetzen des ERROR DETECTORS und somit auch als Trigger zur Synchronisation des Erfassungszyklus (s. Kap. 3.1) verwendbar wäre.

Im vorliegenden Fall wird jedoch so verfahren, daß der ERROR DETECTOR erst 5 ms später zurückgesetzt wird (und zwar von der Aufwärtsflanke eines 50 Hz-Rechtecksignals, das von einem zweiten Binärzähler, dem PHASE SHIFTER, erzeugt wird und gegenüber dem Referenzsignal eine Phasenverschiebung von $-\pi/2$ zeigt). Damit wird erreicht, daß der Erfassungszyklus ('scan') nicht beim Nulldurchgang des Erregerstromes (= Ort des steilsten Anstiegs der Magnetisierungskurve), sondern im Maximum (= Umkehrpunkt der Magnetisierungskurve) beginnt, wie dies in Abb. 3.5 a skizziert ist.

Erst durch diese Maßnahme werden beide den Hystereseseiten entsprechenden Hälften (positive und negative) des dM/dt -Signals in zusammenhängenden Memorybereichen des Meßwerterfassungssystems abgespeichert, und zwar in den Adressen 0-1023 bzw. 1024-2047; dies erleichtert das Übertragen der Daten in den Rechner und deren Auswertung (s. Kap. 3.6).

Anhang 2: Dialog mit dem Rechner

a) Das Interface

Das I/O-Interface zur hardwaremäßigen Verbindung zwischen Meßwerterfassungssystem und Rechner, die beide TTL-kompatibel sind, ist eine einfache 32 bit-Parallel-Schnittstelle (untergebracht in Slot 2 des Rechners). Das Interface besitzt zwei 6520 I/O-Bausteine und ist mit vier Ein-/Ausgabe-Kanälen (I/O-Ports) mit je 8 bit Breite ausgestattet, wobei jedes bit einzeln mit Hilfe von entsprechenden Datenrichtungsregistern als Eingang ("0") oder Ausgang ("1") programmierbar ist. Jedes I/O-Port besitzt außerdem ein Steuerregister sowie ein Datenregister, in dem die zu übertragende Information zwischengespeichert wird. Ein Zugriff zu dem Daten- bzw. zu dem Datenrichtungsregister eines Ports ist über ein und dieselbe Adresse möglich, wobei vorher in das zugehörige Steuerregister der Wert 4 bzw. 0 eingespeichert werden muß. Die Steuerregister der Ports A bis D belegen im vorliegenden Fall die Adressen \$COA1, \$COA3, \$COA5 und \$COA7, die Daten- bzw. Datenrichtungsregister die dazwischenliegenden Adressen \$COA0 bis \$COA6.

Im vorliegenden Fall dienen die I/O-Ports als Datenleitungen bzw. zur bit-weisen Steuerung verschiedener Funktionen und sind wie folgt definiert (s. auch Anhang 6):

<u>Ausgang:</u>	<u>Funktion</u>
-----------------	-----------------

- | | |
|------------------|---|
| Port A, bit 0-3: | Programmierung der Verstärkungsstufe (4 bit-Wort); |
| bit 0-2: | auch verwendbar zur Programmierung der 'Display Scaling'-Stufe (3 bit-Wort); |
| Port B, bit 0-4: | Übertragung der binär codierten Steuerbefehle vom Rechner (s. Anhang 2b); |
| bit 5: | Relais-Umschaltung wahlweise für Hysteres- oder Memory-Darstellung; |
| Port C, bit 0-7 | und |
| Port D, bit 0-7: | Programmierung der gewünschten 'scan'-Zahl (beliebig zwischen 1 und 2^{16}) durch ein 16 bit-Wort. |

<u>Eingang:</u>	<u>Funktion</u>
-----------------	-----------------

Port A, bit 5-6: Übertragung der binär codierten Interrupt-Signale zum Rechner

Port C, bit 0-7: Datenbus: Bidirektionale Datenanschlüsse (Tristate) für bit-parallelen Datenaustausch; müssen beim Programmieren des SCAN-COUNTERS kurzzeitig als Ausgänge umprogrammiert werden.

b) Steuerbefehle

Jeder der nachstehend aufgelisteten Steuerbefehle steht für ein 4 bit-Wort, das via I/O-Interface an die Steuerlogik des Meßwerterfassungssystem weitergegeben wird, von der dann die entsprechende Funktion aufgerufen wird (vgl. auch Abb. 3.2).

<u>Name</u>	<u>Funktion</u>
MASTER RESET	: beendet sofort den laufenden Meßvorgang; setzt SCAN- und ADDRESS COUNTER sowie den 'cursor' des Signal-Monitors auf Null (Reset-Zustand des Systems);
ERASE MEMORY	: löscht vor Beginn der Meßwerterfassung den Inhalt des Memorys;
GAIN SELECT	: setzt die am PGIA gewählte Verstärkungsstufe (GAIN);
LOAD SCAN COUNTER:	lädt die (als entsprechende Bitkombination über Port C und D des I/O-Interfaces anliegende) gewünschte 'scan'-Zahl in den SCAN COUNTER;
START ACQUISITION:	löst die Meßwerterfassung aus (indem die Taktfrequenz an die digitalen Steuereingänge von Sample-and-Hold und ADC gelegt wird);
STOP ACQUISITION:	beendet Meßwerterfassung vor Ablauf der geladenen 'scan'-Zahl; der laufende 'scan' wird noch ausgeführt;
START READOUT	: der Datentransfer in den Rechner wird eingeleitet, in dem die ersten 8 Datenbits parallel auf die Datenleitungen C0-C7 gelegt werden;

- SEND NEXT BYTE : die jeweils nächsthöheren 8 Datenbits werden auf den Datenbus gelegt (s. Abschnitt c);
- LOAD DISPL. SCAL.: setzt die gewünschte Auflösung bei der "life"-Darstellung der Meßwerterfassung auf dem Monitor.

Codierung der Steuerbefehle

Die Steuerbefehle werden jeweils in Form eines 4 bit-Wortes über die Anschlüsse B1-B4 des I/O-Interfaces an die Eingänge eines 1/16-Befehlsdecoders (HEF4514) gelegt und von dort mit der Abwärtsflanke des Signals an B0 an die Steuerlogik weitergegeben. Letztere besteht im wesentlichen aus einem Netzwerk von insgesamt 5 D-Flipflops (sowie mehreren Gattern), die mit Hilfe der Steuerbefehle gesetzt bzw. zurückgesetzt werden und somit die entsprechenden Funktionen steuern. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Codierung der Steuerbefehle:

<u>Befehl</u>	B4	B3	B2	B1	B0	<u>HEX-Code</u>
MASTER RESET	0	0	0	0		0
RESET EOS-Interrupt	0	1	1	0		6
RESET ADC-Overflow	0	1	1	1		7
GAIN SELECT	1	0	0	0		8
LOAD DISPLAY SCALING	1	0	0	1		9
START ACQUISITION	1	0	1	0		A
STOP ACQUISITION	1	0	1	1		B
START READOUT	1	1	0	0		C
SEND NEXT BYTE	1	1	0	1		D
ERASE MEMORY	1	1	1	0		E
LOAD SCAN COUNTER	1	1	1	1		F

c) Datenübertragung in den Rechner

Die Meßwerterfassung ist beendet, wenn die in den SCAN COUNTER geladene Anzahl von 'scans' abgearbeitet ist. Anschließend werden die im Memory des Meßwerterfassungssystems akkumulierten Daten über den 8 bit breiten Datenbus des I/O-Interfaces zur weiteren Verarbeitung in den Rechner übertragen. Bei der Zerlegung des 2 kbit x 28 bit großen Datenfeldes in 8 bit-Gruppen (Unteradressen) für den Transfer in den Rechner muß gewährleistet sein, daß die eindeutige Zuordnung dieser 8 bit-Gruppen untereinander und zu der jeweiligen Memoryadresse erhalten bleibt, da nur so eine Auswertung der Daten möglich ist. Das im vorliegenden Fall angewandte Verfahren bei der Datenübertragung sei deshalb nachfolgend kurz dargelegt:

Das Meßwerterfassungssystem signalisiert zunächst durch Setzen eines bestimmten 'flags' (in Adresse \$COAO; s. Abschnitt a) im Rechner, daß die Meßwerterfassung beendet und das System zum Datentransfer in den Rechner bereit ist*. Dieser sog. 'END-OF-SCAN Interrupt' muß zunächst in dem bereits erwähnten Interrupt-Behandlungsprogramm (durch Abfragen der einzelnen bits von Adresse \$COAO) identifiziert werden, woraufhin ein Sprung in ein weiteres Unterprogramm, die Datentransfer-Subroutine, erfolgt (diese Unterprogramme sind ausführlich in Anhang 6 wiedergegeben). Den Programmablauf beim Datentransfer erläutert das Flußdiagramm in Abb. A.3.

Der Übergang des Systems in den 'readout-mode' wird durch den Befehl START READ OUT zu Beginn der Datentransferroutine (bzw. durch Setzen des entsprechenden Steuer-Flipflops) veranlaßt. Zur Datenübertragung wird die 28 bit-Sequenz der einzelnen Datenworte ausgehend vom MSB (= höchstwertiges bit) in 4 Gruppen zu je 8 bit unterteilt. Im wertniedrigsten byte existieren nur die 4 oberen bits, so daß die 4 unteren (fiktiven) bits bei der Übertragung formal den Wert 0 erhalten. Man erhält so 8192 "Unteradressen".

* Gleichzeitig wird durch Umschalten des 'Read/Write'-Signals an den RAM-Bausteinen verhindert, daß weiterhin Daten zum Memoryinhalt adressiert werden: der 102,4 kHz-Takt läuft jetzt frei weiter.

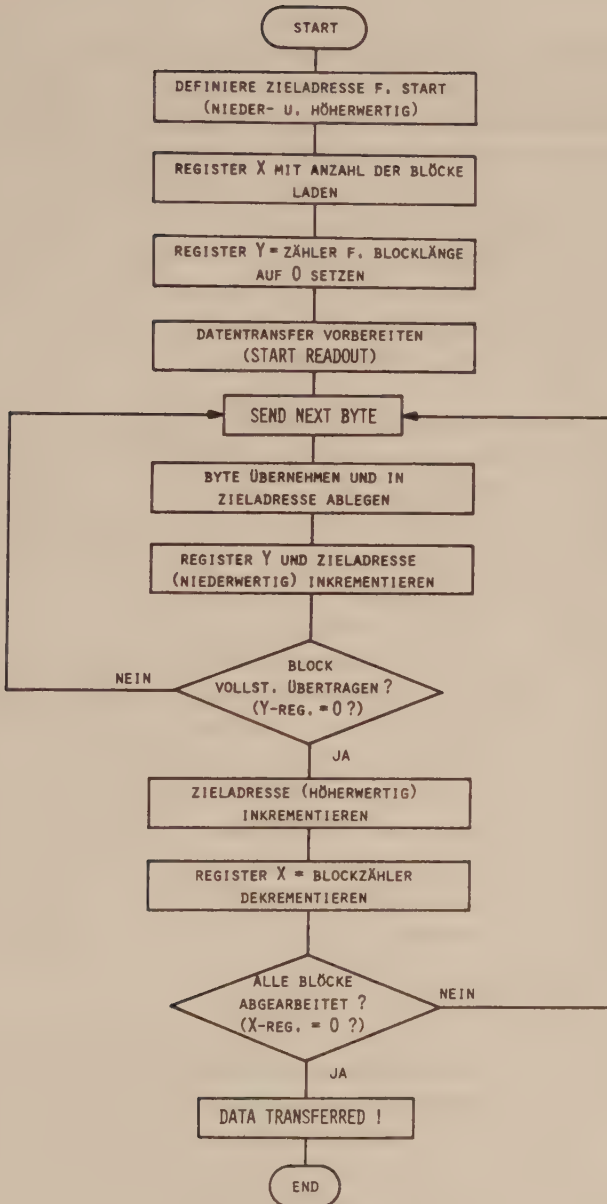


Abb. A.3. Flußdiagramm der Datentransfer-Subroutine (Erläuterungen im Text).

Wie zuvor bei der Meßwerterfassung müssen auch beim Datentransfer die einzelnen Memoryadressen nacheinander durch den ADDRESS COUNTER aktiviert werden. Dieser wird jetzt allerdings nicht mehr durch den 102,4 kHz-Takt, sondern über den sog. BYTE COUNTER (HEF4519; vgl. Abb. 3.2) angesteuert, der seinerseits wiederum vom Rechner aus durch den in eine Programmschleife eingebauten Befehl SEND NEXT BYTE (vgl. Abb. A.3) sukzessive weitergezählt wird. Dadurch wird erreicht, daß nacheinander alle 8192 Unteradressen aufgerufen und die einzelnen Datenworte somit byte für byte - mit dem werthöchsten beginnend - via I/O-Interface direkt in den Speicherbereich des Rechners eingelesen werden*:

Nach 4-maligem Inkrementieren des BYTE COUNTERS sind die 4 bytes eines Datenwortes übertragen und der BYTE COUNTER steht wieder auf 0. Gleichzeitig wird mit dem Überlauf der ADDRESS COUNTER um 1 erhöht und damit die nächste Memoryadresse zum Datentransfer aufgerufen. Dieser Datentransfer ist außerordentlich schnell: die Übertragung des insgesamt 8 kbyte umfassenden Datenfeldes benötigt nur etwa 30 ms, was einer Transferrate von ca. 10 µs/Wort entspricht.

Zum Abspeichern des Datenfeldes im Rechner muß am Anfang der Datentransferroutine (vgl. Abb. A.3) ein 'Pointer' gesetzt werden, der die Zieladresse festlegt und so den vorgesehenen Speicherbereich im Rechner markiert. Im vorliegenden Fall geschieht dies dadurch, daß in den Adressen \$06 und \$07 auf 'Seite 0' des Rechnermemorys nieder- bzw. höherwertiges byte dieser Zieladresse (hier \$75F8) installiert werden und die (insgesamt 8192 bytes umfassenden) Daten dann mittels indirekt-indizierter Adressierung in dem sich anschließenden Speicherbereich (\$75F9 - \$95F7) abgelegt werden. Als Schleifenzähler (vgl. Abb.

* Für die korrekte Reihenfolge bei der Übertragung der Inhalte der 4 Unteradressen innerhalb eines Datenwortes sorgen die in Kap. 3.2 d in anderem Zusammenhang erwähnten Ausgabemultiplexer, deren Adresseingänge jetzt aber durch den BYTE COUNTER hochgezählt werden und die die 8 aufeinanderfolgenden bits der jeweils angezeigten Unteradresse parallel auf die Datenleitungen C0-C7 des I/O-Interfaces durchschalten (s. Anhang 2a).

A.3) für die 32 (=20) Blöcke zu je 256 (=255) bytes dienen die Indexregister X und Y.

Die Umwandlung der jetzt im Rechner vorliegenden Binärdaten in entsprechende Dezimalzahlen ist innerhalb eines BASIC-Programmes möglich (näheres hierzu s. Anhang 3).

Anhang 3: Das Softwarepaket

Anhand Abb. A.4 wird ein Überblick über die softwaremäßige Organisation des gesamten Meßablaufs in Form eines Flußdiagramms gegeben. In folgenden sollen kurz einige wichtige Elemente aus dem Meßprogramm diskutiert und ansonsten auf Anhang 6 verwiesen werden:

Der Speicherbereich im Rechner, der für die Maschinenprogramme sowie die transferierten Meßdaten reserviert werden muß, ist wie folgt eingeteilt:

Maschinenprogramme/ <u>Datenfelder</u>	Nr. d. Startadresse	
	<u>HEX</u>	<u>DEZ</u>
Hauptprogramm	\$7000	28672
Interrupt-Beh.progr.	\$7100	28928
Datentransfer-Subr.	\$71E9	29161
Datenfeld A	\$75F8	30200
Datenfeld B	\$4FE8	20456
Subtraktion A-B	\$7583	30083

Mit Hilfe einer dem Meßprogramm an den Anfang gestellten Initialisierungs-Routine wird das System in den Ausgangs-(RESET-)zustand gebracht: Dazu gehört das Zurücksetzen der 'Interrupt-Flags', das Löschen des Memorys sowie das Festlegen der I/O-Funktionen des Interfaces (über die Basisadressen \$COA0 bis \$COA7; s. hierzu Anhang 2a).

Häufig benutzte Programmteile, wie beispielsweise der weiter unten erläuterte "94%-Test", wurden in Schleifen eingebaut, um das Programm übersichtlicher und schneller zu machen (als Weichen für Programmverzweigungen wurden die Adressen \$19 bis \$1F und \$EB auf 'Seite 0' reserviert; s. Anhang 6).

Der "94%-Test" hat den Zweck festzustellen, ob das Meßsignal nach Anpassung des Verstärkungsgrades (vgl. Kap. 3.2 b) einen bestimmten Bruchteil der maximalen Eingangsspannung des ADC überschreitet (aus programmiertechnischen Gründen wurden 94 % gewählt). Ist dies der Fall, so wird die GAIN-Stufe auf den nächstkleineren Wert herabgesetzt. Durch diese Vorsichtsmaßnahme soll verhindert werden, daß mitunter eingestreute hochfrequente Spannungsspitzen während der Meßwert-

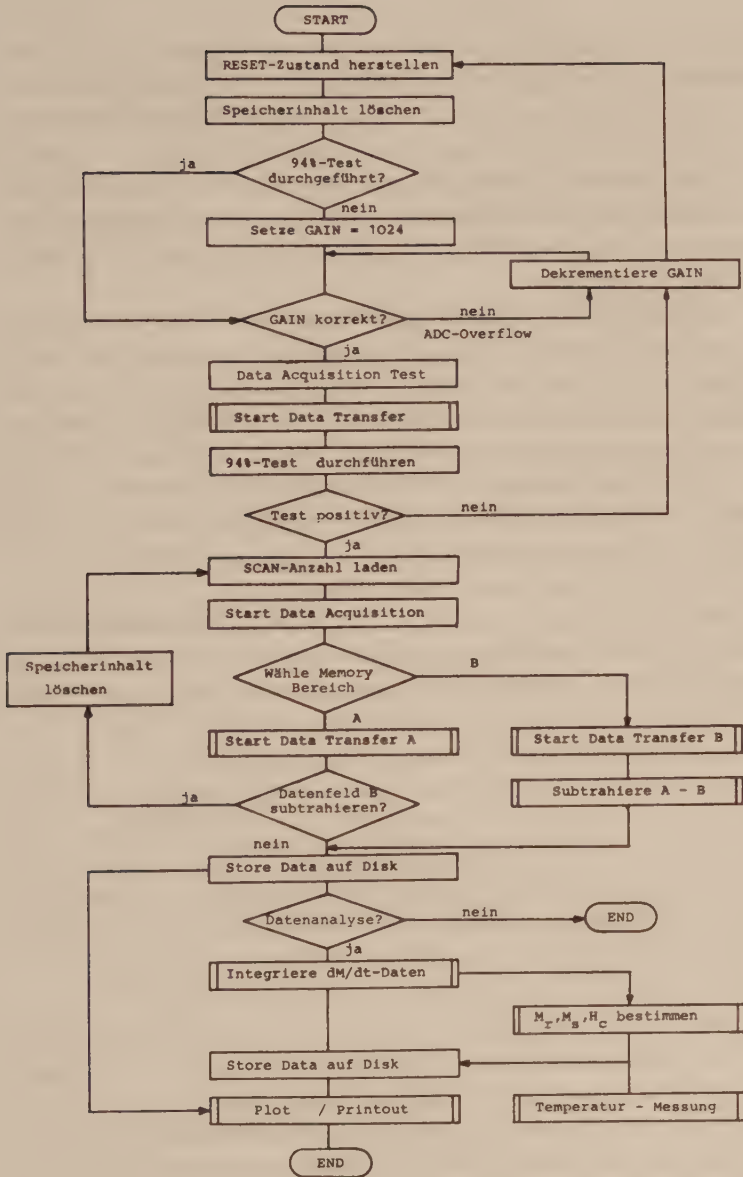


Abb. A.4. Überblick über den gesamten Meßablauf (Auszüge aus dem Meßprogramm s. Anhang 4 und 6).

erfassung einen ADC-Overflow-Interrupt auslösen und dadurch den Programmablauf stören. Der 94%-Test beginnt als gewöhnliche Datenerfassung mit fest vorgegebenen 64 'scans'. Die übertragenen Testdaten werden dann im Rechner (mit dem Unterprogramm GAINTEST; vgl. Anhang 5a und 6) auf das oben genannte Kriterium hin überprüft, indem sie bitweise mit dem bei gleicher 'scan'-Zahl und maximaler Eingangsspannung (theoretisch) erreichbaren Wert (=100%) verglichen werden (Einzelheiten hierzu s. Anhang 6).

Schließlich sei noch eine häufig angewandte Prozedur genannt, mit der nach Art des 'inversen' Signal-Averaging zwei nacheinander registrierte und in den Rechner transferierte Signale spektral voneinander abgezogen werden können (etwa das Probensignal und das nach Entfernen der Probe gemessene "Leersignal" zur Eliminierung des Signaluntergrundes). Für diesen Zweck sind die Speicherbereiche A (mit Startadresse \$75F8) und B (mit Startadresse \$4FE8; s. oben) reserviert*. Die Subtraktion der beiden Datenfelder A und B voneinander erfolgt dann innerhalb des Maschinen-Unterprogramms SUBTRAKTION (s. Anhang 6), das vom übergeordneten BASIC-Programm aus aufgerufen wird (Anhang 4: Zeile 860) und wie die Datentransferroutine mit indirekt-indizierter Adressierung wiederum unter Zuhilfenahme der Indexregister X und Y als Schleifenzähler arbeitet.

Von dem schon mehrfach erwähnten BASIC-Programm aus läßt sich noch eine Reihe weiterer Funktionen aufrufen (s. Anhang 4); so kann etwa

- die 'Display Scaling'-Stufe während der Datenerfassung beliebig geändert werden (Zeilen 310-410);

* Der jeweilige Speicherbereich wird mit den Befehlen POKE 29166,X und POKE 29162,Y festgelegt, wobei X der höherwertige und Y der niederwertige Anteil der jeweiligen Startadresse in Dezimalform ist. Die Werte werden vom BASIC-Programm aus (Anhang 4: Zeilen 720-722) direkt in die Adressen 29166 und 29162 innerhalb der Datentransfer-Routine eingespeichert und beim Datentransfer als 'Pointer' in die 'Page 0'-Adressen \$07 und \$06 geladen.

- der Meßvorgang jederzeit extern durch den Befehl STOP ACQUISITION beendet werden (Zeilen 420-510);
- auf dem Signal-Monitor wahlweise das analoge Meßsignal bzw. die Hystereseschleife oder aber der Vorgang der Datenakkumulierung (s. Kap. 3.2 d) dargestellt werden* (Zeilen 520-630);
- die Meßdaten auf Disketten gesichert werden (Zeilen 740-780).

Das Auswerte-Programmpaket dient in erster Linie zur Berechnung der Hystereseschleife aus den registrierten dM/dt -Daten sowie zur Bestimmung der magnetischen Parameter. Dies wurde in Kap. 3.6 beschrieben; weitere wichtige Programm-Prozeduren sind im folgenden zusammengestellt:

Binär-Dezimal-Umwandlung:

Ein Zugriff auf die in den Rechner transferierten binären Meßdaten sowie deren Umwandlung in Dezimalwerte für die weitere Auswertung ist mit folgenden Programmzeilen möglich:

```
420 INPUT "START ADR. (30200) FOR TRNSM.: ";A: PRINT
422 C = 2048:FW = 2 ^ 27
425 FOR J = 0 TO C - 1:Z = 0:A = A + 3:S = PEEK (A):A = A - 3: IF S >
    127 THEN 435
430 FOR I = 0 TO 3:S = PEEK (A):Z = Z + S * 256 ^ I:A = A + 1: NEXT :
    Y(J) = Z / 16: GOTO 440
435 FOR I = 0 TO 2:S = PEEK (A):Z = Z + S * 256 ^ I:A = A + 1: NEXT :
    S = PEEK (A):Y(J) = (Z + (S - 128) * 256 ^ 3) / 16 - FW:A = A + 1
```

* Über den B5-Ausgang des I/O-Interfaces (s. Anhang 2) wird ein Relais angesteuert, das entweder die DAC-Ausgänge des Averagers (s. Kap 3.2 d) oder die X- bzw. Y-Signale des 'hystresis loop tracer' (s. Kap. 2) auf den Monitor durchschaltet.

Die Zählvariable A bekommt zunächst den in Dezimalform ausgedrückten Wert der Zieladresse des Datenfeldes im Rechner (hier also 30200=\$75F8) zugeteilt und durchläuft nacheinander alle Adressen des betreffenden Speicherbereichs (bis \$95F7). Mit dem Befehl S=PEEK(A) wird eine zweite Variable S definiert, die dem Inhalt der durch den Momentanwert von A festgelegten Speicherzelle in Dezimalform gleichgesetzt wird. Zeile 430 berücksichtigt die unterschiedliche Wertigkeit der 4 bytes eines Datenwortes und setzt sie durch Multiplikation mit der entsprechenden 2'er-Potenz und anschließende Addition zusammen. Zeile 430 wird übersprungen und stattdessen Zeile 435 ausgeführt, wenn das werthöchste bit des entsprechenden Datenwortes gesetzt ist, d.h. wenn es sich um einen negativen Meßwert handelt.

V/Sc-Korrektur:

Sofern innerhalb einer Meßreihe der Verstärkungsfaktor bzw. die 'scan'-Zahl verändert wurden, wird dies bei der Auswertung der Daten durch entsprechende Korrekturfaktoren berücksichtigt.

Eine wesentliche Beschleunigung des Auswerteverfahrens - vor allem die Binär-Dezimal-Umwandlung der Meßwerte erfordert sehr viel Zeit - wurde mittels eines weiteren Maschinenprogramms erreicht, das die numerische Integration sowie die Auswertung der Hystereseschleife im Hinblick auf die Bestimmung der interessierenden magnetischen Größen unmittelbar aus den Binärdaten bei einem Zeitbedarf von ca. 1 sec ermöglicht.

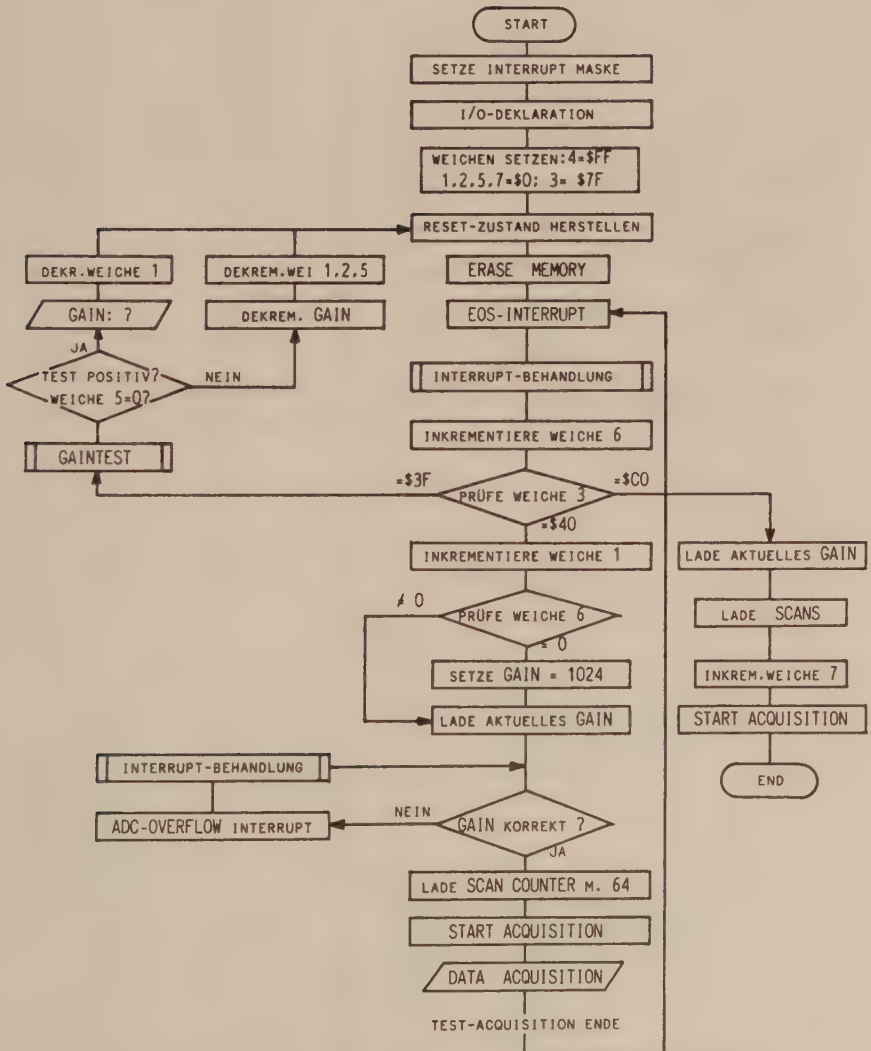
Diese Maschinenroutine ist mit dem Meßprogramm (s. Anhang 6) so zu kombinieren, daß die Binärdaten wahlweise sofort im Rechner ausgewertet werden oder aber die komplette Hysterese abgespeichert wird.

Anhang 4: Listing des (übergeordneten) BASIC-Meßprogramms.

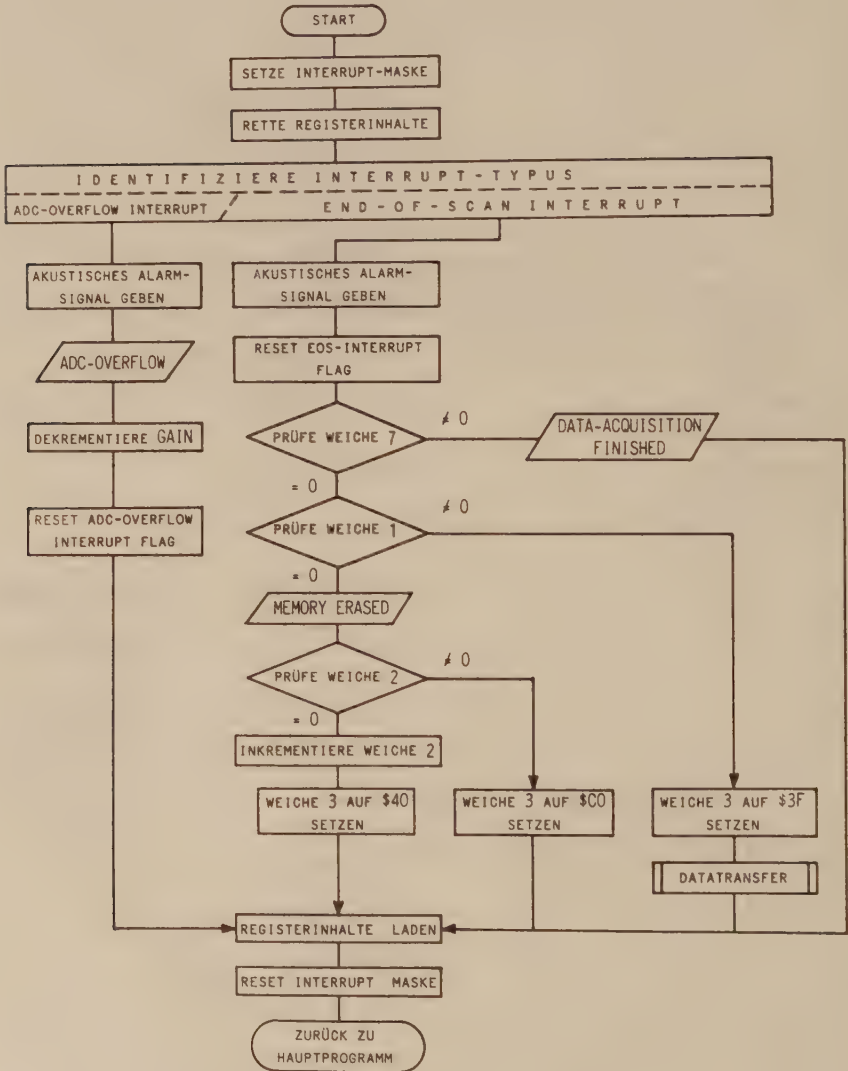
```
5 REM DATENERFASSUNG
10 HOME : HIMEM: 20200
30 D$ = CHR$(4): PRINT D$;"MON C,I,O": PRINT D$;"BLOAD DATENERFA
SSUNG.MASCH.DISS": REM MASCHINEN-PROGRAMM LADEN
90 REM *****
100 HOME : CALL 28672: REM MASCHINEN-PROGRAMM AUFRUFEN
110 REM SETZE GAIN-WERT UND GEWUNSCHT ANZAHL SCANS
120 BC = 16
130 VTAB 15: INPUT "GAIN SELECT (0-15)";DS: IF DS < 0 OR DS > 15 THEN
130
140 A = 49312: POKE A,DS: GOSUB 910: REM GAIN SETZEN
150 VTAB 17: INPUT "NUMBER OF SCANS (1-65535) ";SC
160 IF SC < 0 OR SC > 65535 THEN 150
170 S = INT (SC / 256): C = SC - S * 256
180 A = 49312
190 POKE A + 6,S: POKE A + 4,C: REM SCANS SETZEN
200 CALL 28865: HOME : REM IN MASCH-PROGRAMM ZURUECKSPRINGEN
220 REM EIN-/AUSGAENGE DEKLARIEREN
230 A = 49312: POKE A + 1,0: POKE A,15: POKE A + 3,0: POKE A + 2,2
55: POKE A + 1,4: POKE A + 3,4: POKE A + 2,0
235 REM *****
236 HOME
240 PRINT " MENUE": PRINT
260 PRINT "<1> DATA ACQUISITION "
261 PRINT "<2> STOP ACQUISITION "
262 PRINT "<3> DATA TRANSFER "
263 PRINT "<4> STORE DATA "
264 PRINT "<5> SUBTRAKTION "
265 PRINT "<6> CHANGE OSZI PRESENTATION "
266 PRINT "<7> CHANGE DISPLAY SCALING "
267 PRINT "<8> END": PRINT
268 INPUT "WHICH NUMBER? ";F
270 ON F GOTO 100,420,690,740,830,520,310,970
308 REM *****
310 REM CHANGE DISPLAY SCALING
320 VTAB 15: INPUT "BEFEHLS-CODE (9) ";BC
350 IF BC < > 9 THEN 310
370 VTAB 17: INPUT "DISPLAY-SCALING (0-7) ";DS
400 IF DS < 0 OR DS > 7 THEN 370
410 POKE A,DS: GOSUB 910: GOTO 235
415 REM *****
420 REM STOP ACQUISITION
430 VTAB 15: INPUT "BEFEHLS-CODE (11) ";BC
500 IF BC < > 11 THEN 420
510 GOSUB 910: GOTO 235
517 REM *****
520 REM CHANGE OSZI PRESENTATION
530 VTAB 15: PRINT "1 HYSTERESIS-MODE"
560 VTAB 17: PRINT "2 MEMORY-MODE"
580 VTAB 19: INPUT "MODE-NUMBER? ";MN
590 IF MN < 1 OR MN > 2 THEN 580
600 IF MN = 2 THEN 630
610 POKE A + 2,32: GOTO 235: REM ENTSPRECHENDEN
630 POKE A + 2,0: GOTO 235: REM AUSGANG ANSTEUERN
640 REM *****
```

```
640 REM *****
690 REM DATA TRANSFER
720 VTAB 15: INPUT "STARTADR MSB (79/117): ";Q: PRINT
721 VTAB 17: INPUT "STARTADR LSB (232/248): ";Q: PRINT
722 POKE 29166,Q: POKE 29162,Q: CALL 29161
725 REM 29161=$71E9 BEGINN MASCHINEN-SUBROUTINE DATEN-TRANSFER
730 VTAB 19: PRINT "DATA TRANSFERRED!!!": GOTO 235
732 REM *****
740 REM STORE DATA
750 VTAB 15: INPUT "FILE NAME : ";T$
760 BEG$ = "75F8":LNG$ = "2000":N$ = "BSAVE " + T$ + ".A$" + BEG$ +
    ",L$" + LNG$: PRINT D$;N$: REM ALS B-FILE ABSPEICHERN
765 N$ = "LOCK " + T$: PRINT D$;N$: REM FILE SICHERN
780 VTAB 19: PRINT "DATA STORED ON DISK!!!"
825 REM *****
830 REM SUBTRACTION OF DATA FIELDS
860 CALL 30083: REM $7583 BEGINN MASCHINEN-SUBROUTINE
862 PRINT : VTAB 15: PRINT "RESULT IN BYTE $75F8!!!": GOTO 235
905 REM *****
907 REM SUBROUTINE F. BEFEHLSAUSFUEHRUNG
910 X = PEEK (A + 2)
920 POKE A + 2,X + 2 * BC
930 POKE A + 2,X + 2 * BC + 1
940 POKE A + 2,X: RETURN
970 END
```

Anhang 5a: Flußdiagramm des (untergeordneten) Maschinen-Meßprogramms
(Auszüge daraus in Anhang 6).



Anhang 5b: Flußdiagramm der Interrupt-Behandlungsroutine (näheres hierzu s. Auszüge in Anhang 6).



Anhang 6: Listing des Maschinen-Meßprogramms. (Mitte: Mnemonic-Code;
Links: in HEX-Code übersetzt; rechts: Kommentare.

```

SOURCE FILE: DATENERFASSUNG.MASCH.DISS
03FE:      1 INTRL   EQU  $03FE  * enthält Adresse v. IRQ-
03FF:      2 INTRH   EQU  $03FF  * Subroutine
COA0:      3 GDI     EQU  $COA0  * I/O: Port A (Daten-
COA4:      4 SCAN1   EQU  $COA4  *      Port C register)
COA6:      5 SCAN2   EQU  $COA6  *      Port D
COA2:      6 CMD     EQU  $COA2  *      Port B
001F:      7 WE16    EQU  $1F    *
001A:      8 WE11    EQU  $1A    * Weichen
001B:      9 WE12    EQU  $1B    *
001C:     10 WE13    EQU  $1C    *
001E:     11 WE15    EQU  $1E    *
001D:     12 WE14    EQU  $1D    *
00EB:     13 WE17    EQU  $EB    *
0019:     14 GAIN    EQU  $19    *
00FF:     15 LAUTS   EQU  $FF    *
00FE:     16 LAUTL   EQU  $FE    *
FBDD:     17 BELL1   EQU  $FBDD  * Tonsignal-Subroutine
FCAB:     18 WAIT    EQU  $FCAB  * Warteschleife
COA1:     19 STREG1A  EQU  $COA1  * I/O: Port A (Daten-
COA3:     20 STREG1B  EQU  $COA3  *      Port B Richtungs
COA5:     21 STREG2A  EQU  $COA5  *      Port C Register)
COA7:     22 STREG2B  EQU  $COA7  *      Port D
FF4A:     23 IOSAVE  EQU  $FF4A  * Register retten
FF3F:     24 IOREST  EQU  $FF3F  * Register zurückladen
0000:EA    25 NOP      *
----- NEXT OBJECT FILE NAME IS DATENERFASSUNG.MASCH.DISS.OBJ0
7000:      26 ORG     $7000  * Hauptprogramm

7000:78    27 SEI      * Interrupt-Maske setzen
7001:20 7A 71    28 JSR   EADEKL1 * I/O-Deklaration
7004:20 AE 71    29 JSR   EADEKL3 *
7007:A9 00      30 LDA#$00 * Startadresse Interrupt-
7009:8D FE 03    31 STA  INTRL  *
700C:A9 71      32 LDA#$71 *
700E:8D FF 03    33 STA  INTRH  *
7011:A9 05      34 LDA#$05 * Display-Scaling auf
7013:8D A0 C0    35 STA  GDI    * Stufe 5 setzen
7016:A9 12      36 LDA#$12 *
7018:20 BC 71    37 JSR   LOADEX * Ausführung
701B:A9 00      38 LDA  #$00 *
701D:85 1A      39 STA  WE11  * Weichen setzen
701F:85 1B      40 STA  WE12  * (Startwerte)
7021:85 1E      41 STA  WE15  *
7023:85 EB      42 STA  WE17  *
7025:A9 FF      43 LDA  #$FF  *
7027:85 1D      44 STA  WE14  *
7029:85 1F      45 STA  WE16  *
702B:A9 7F      46 LDA#$7F *
702D:85 1C      47 STA  WE13  *
702F:A9 00      48 BEGIN LDA  #$00 * MASTER RESET
7031:20 BC 71    49 JSR   LOADEX * Interrupt-Flags zurück-
7034:A9 04      50 LDA  #$04 * setzen
7036:20 BC 71    51 JSR   LOADEX *
7039:A9 08      52 LDA  #$08 *
703B:20 BC 71    53 JSR   LOADEX *
703E:A9 06      54 LDA  #$06 * RESET EOS-Interrupt
7040:20 BC 71    55 JSR   LOADEX *
7043:A9 0E      56 LDA  #$0E * RESET ADC-Overfl.-Int.

```

7045:20 BC 71	57	JSR	LOADEX	*	
7048:58	58	CLI		*	<u>* Interrunt-Maske zurücks.</u>
7049:A9 1E	59	LDA	##1E	*	<u>* ERASE MEMORY</u>
704B:20 BC 71	60	JSR	LOADEX	*	
704E:A5 1D	61	WARTEN	LDA WE14	*	<u>* Warteschleife</u>
7050:D0 FC	62		BNE WARTEN	*	
7052:C6 1D	63		DEC WE14	*	
7054:E6 1F	64		INC WE16	*	
7056:24 1C	65		BIT WE13	*	<u>* Teste Weiche 3</u>
7058:30 5E	66		BMI DATEN	*	<u>* Verzweigung</u>
705A:50 42	67		BVC TEST	*	<u>* Verzweigung</u>
705C:E6 1A	68		INC WE11	*	<u>* Weiche setzen _ _ _ _ _</u>
705E:A5 1F	69		LDA WE16	*	
7060:D0 0A	70		BNE NEWGAIN	*	
7062:A9 0F	71		LDA#\$0F	*	<u>* GAIN auf V=1024</u>
7064:8D A0 C0	72		STA GDI	*	
7067:85 19	73		STA GAIN	*	
7069:4C 71 70	74		JMP GAINSET	*	
706C:A5 19	75	NEWGAIN	LDA GAIN	*	<u>* Aktuelle GAIN-Stufe _ _</u>
706E:8D A0 C0	76		STA GDI	*	<u>* setzen</u>
7071:A9 10	77	GAINSET	LDA#\$10	*	<u>* ...und laden</u>
7073:20 BC 71	78		JSR LOADEX	*	
7076:A9 FF	79		LDA#\$FF	*	<u>* 0.3 sec Verzögerung _ _</u>
7078:20 A8 FC	80		JSR WAIT	*	
707B:20 E2 71	81		JSR DISPL1	*	<u>* Bildschirm-Printout</u>
707E:20 9E 71	82		JSR EADEKL2	*	<u>* I/O umdefinieren _ _ _</u>
7081:A9 00	83		LDA#\$00	*	
7083:8D A6 C0	84		STA SCAN2	*	<u>* SCAN COUNTER mit 64</u>
7086:A9 3F	85		LDA#\$3F	*	<u>* laden</u>
7088:8D A4 C0	86		STA SCAN1	*	
708B:A9 1C	87		LDA#\$1C	*	
708D:20 BC 71	88		JSR LOADEX	*	<u>* Ausführung _ _ _ _ _</u>
7090:20 AE 71	89		JSR EADEKL3	*	<u>* I/O umdefinieren</u>
7093:A9 14	90		LDA#\$14	*	<u>* START ACQUISITION</u>
7095:20 BC 71	91		JSR LOADEX	*	
7098:20 E4 71	92		JSR DISPL3	*	<u>* Bildschirm-Printout</u>
709B:4C 4E 70	93		JMP WARTEN	*	<u>* _ _ _ _ _</u>
709E:20 25 72	94	TEST	JSR GAINTEST	*	<u>* 94%-Test durchführen</u>
70A1:A5 1E	95		LDA WE15	*	
70A3:D0 08	96		BNE ADCOVER	*	<u>* Verzweigung</u>
70A5:20 E2 71	97		JSR DISPL1	*	
70A8:C6 1A	98		DEC WE11	*	<u>* Weiche setzen</u>
70AA:4C 2F 70	99		JMP BEGIN	*	
70AD:C6 19	100	ADCOVER	DEC GAIN	*	<u>* Verstärkung halbieren _</u>
70AF:C6 1A	101		DEC WE11	*	<u>* Weichen setzen</u>
70B1:C6 1B	102		DEC WE12	*	
70B3:C6 1E	103		DEC WE15	*	
70B5:4C 2F 70	104		JMP BEGIN	*	
70B8:A5 19	105	DATEN	LDA GAIN	*	<u>* Aktuelle GAIN-Stufe _ _</u>
70BA:8D A0 C0	106		STA GDI	*	<u>* setzen</u>
70BD:A9 10	107		LDA#\$10	*	<u>* ... und laden</u>
70BF:20 BC 71	108		JSR LOADEX	*	
70C2:20 9E 71	109		JSR EADEKL2	*	<u>* I/O umdefinieren _ _ _</u>
70C5:78	110		SEI	*	<u>* Interrunt-Maske setzen</u>
70C6:60	111		RTS	*	<u>* zurück zu BASIC</u>
70C7:A9 0A	112		LDA#\$0A	*	<u>* Interrunt-Flag zurücks.</u>
70C9:20 BC 71	113		JSR LOADEX	*	
70CC:A9 1C	114		LDA#\$1C	*	<u>* SCAN COUNTER laden</u>

70CE:20	BC 71	115	JSR	LOADEX	*	
70D1:20	AE 71	116	JSR	EADK13	*	I/O undefinieren
70D4:A9	14	117	LDA	#14	*	START ACQUISITION
70D6:20	BC 71	118	JSR	LOADEX	*	
70D9:E6	EB	119	INC	WEI7	*	Weiche setzen
70DB:A9	06	120	LDA	#06	*	
70DD:20	BC 71	121	JSR	LOADEX	*	
70E0:58		122	CLI		*	* Interrupt-Maske zur.s.
70E1:60		123	RTS		*	***** zurück zu BASIC

```

----- NEXT OBJECT FILE NAME IS DATENERFASSUNG.MASCH.DISS.OBJ1
7100:      124  IRQ      ORG  $7100      *  Interrupt-Behandlung
7100:EA     125          NOP              *
7101:EA     126          NOP              *
7102:EA     127          NOP              *
7103:20 4A FF 128  AXYRET JSR  IOSAVE      *  Subroutine
7106:20 A0 C0 129          BIT  GDI        *  Speicherzelle testen
7109:30 33     130          BMI  IADCOVER   *  verzweige bei ADC-Öv.
710B:20 D5 71 131          JSR  HIBEE      *
710E:A9 06     132          LDA#06         *  EOS-Interrupt-Flag
7110:20 BC 71 133          JSR  LOADEX     *  zurücksetzen
7113:E6 1D     134          INC  WEI4       *  Weiche setzen
7115:A5 EB     135          LDA  WEI7       *  Weiche 7 testen
7117:D0 44     136          BNE  TRANS      *
7119:A5 1A     137          LDA  WEI1       *  Weiche 1 testen
711B:D0 17     138          BNE  GTEST      *
711D:20 E3 71 139          JSR  DISPL2     *  Bildschirm-Printout
7120:A5 1B     140          LDA  WEI2       *  Weiche testen
7122:F0 07     141          BEQ  UNTEN      *
7124:A9 C0     142          LDA#C0         *
7126:85 1C     143          STA  WEI3       *  Weiche setzen
7128:4C 60 71 144          JMP  AXYLAD      *
712B:E6 1B     145  UNTEN  INC  WEI2       *  Weiche setzen
712D:A9 40     146          LDA#40         *
712F:85 1C     147          STA  WEI3       *
7131:4C 60 71 148          JMP  AXYLAD      *
7134:A9 3F     149  GTEST  LDA#3F         *  Weiche setzen
7136:85 1C     150          STA  WEI3       *
7138:20 E9 71 151          JSR  DATFER     *  Datentransfer
713B:4C 60 71 152          JMP  AXYLAD      *
713E:20 E6 71 153  IADCOVER JSR  DISPL5    *
7141:20 D5 71 154          JSR  HIBEE      *
7144:C6 19     155          DEC  GAIN       *  Verstärkung halbieren
7146:A5 19     156          LDA  GAIN       *  neue GAIN-Stufe
7148:8D A0 C0 157          STA  GDI        *  laden
714B:A9 10     158          LDA#10         *  ... und setzen
714D:20 BC 71 159          JSR  LOADEX     *
7150:A9 FF     160          LDA#FF         *  0.3 sec Verzögerung
7152:20 A8 FC 161          JSR  WAIT       *
7155:A9 0E     162          LDA#0E         *  ADC-Overflow Flag
7157:20 BC 71 163          JSR  LOADEX     *  zurücksetzen
715A:4C 60 71 164          JMP  AXYLAD      *
715D:20 E7 71 165  TRANS  JSR  DISPL7     *  Bildschirm-Printout
7160:A9 FF     166  AXYLAD LDA#FF         *  0.3 sec Verzögerung
7162:20 A8 FC 167          JSR  WAIT       *
7165:20 3F FF 168          JSR  IOREST     *  Subroutine
7168:58      169          CLI              *
7169:40      170          RTI              *  zurück zu Hauptprogr.

```

----- NEXT OBJECT FILE NAME IS DATENERFASSUNG.MASCH.DISS.OBJ2

				Subroutines

717A:	171 SUBRS	ORG \$717A		
717A:A9 00	172 EADEKL1	LDA#\$00	*	Datenrichtungsregis-
717C:BD A1 C0	173	STA STREG1A	*	ter setzen:
717F:BD A3 C0	174	STA STREG1B	*	4: Output
7182:BD A7 C0	175	STA STREG2B	*	0: Input
7185:A9 0F	176	LDA#\$0F	*	
7187:BD A0 C0	177	STA BDI	*	
718A:A9 FF	178	LDA#\$FF	*	
718C:BD A2 C0	179	STA CMD	*	
718F:BD A6 C0	180	STA SCAN2	*	
7192:A9 04	181	LDA#\$04	*	
7194:BD A1 C0	182	STA STREG1A	*	Port A
7197:BD A3 C0	183	STA STREG1B	*	Port B
719A:BD A7 C0	184	STA STREG2B	*	Port D
719D:60	185	RTS	*	
719E:A9 00	186 EADEKL2	LDA#\$00	*	Port C kurzzeitig
71A0:BD A5 C0	187	STA STREG2A	*	als Output definiert
71A3:A9 FF	188	LDA#\$FF	*	zum Laden der Scans
71A5:BD A4 C0	189	STA SCAN1	*	
71A8:A9 04	190	LDA#\$04	*	
71AA:BD A5 C0	191	STA STREG2A	*	
71AD:60	192	RTS	*	
71AE:A9 00	193 EADEKL3	LDA#\$00	*	Port C
71B0:BD A5 C0	194	STA STREG2A	*	als Input definiert
71B3:BD A4 C0	195	STA SCAN1	*	
71B6:A9 04	196	LDA#\$04	*	
71B8:BD A5 C0	197	STA STREG2A	*	
71BB:60	198	RTS	*	
71BC:BD A2 C0	199 LOADEX	STA CMD	*	Subroutine zur
71BF:EE A2 C0	200	INC CMD	*	Ausführung der Befehle
71C2:CE A2 C0	201	DEC CMD	*	
71C5:60	202	RTS	*	
71C6:A9 03	203 LOBEE	LDA#\$03	*	Alarmsignal
71C8:85 FE	204	STA LAUTL	*	für Interrupt
71CA:20 DD FB	205 AGAIN	JSR BELL1	*	
71CD:20 A8 FC	206	JSR WAIT	*	
71D0:C6 FE	207	DEC LAUTL	*	
71D2:D0 F6	208	BNE AGAIN	*	
71D4:60	209	RTS	*	
71D5:A9 04	210 HIBEE	LDA#\$04	*	modifiziertes Alarm-
71D7:85 FF	211	STA LAUTS	*	signal zur Unterscheid-
71D9:20 DD FB	212 BEEP	JSR BELL1	*	ung der Interrupts
71DC:C6 FF	213	DEC LAUTS	*	
71DE:D0 F9	214	BNE BEEP	*	
71E0:60	215	RTS	*	
71E1:EA	216	NOP	*	
71E2:EA	217 DISPL1	NOP	*	*****
71E3:EA	218 DISPL2	NOP	*	Bildschirm-Printout
71E4:EA	219 DISPL3	NOP	*	
71E5:EA	220 DISPL4	NOP	*	
71E6:EA	221 DISPL5	NOP	*	
71E7:EA	222 DISPL7	NOP	*	
71E8:EA	223	NOP	*	
71E9:A9 F8	224 DATFER	LDA#\$F8	*	Datentransfer-Routine
71EB:85 06	225	STA \$06	*	niederwertig/ Start-
71ED:A9 75	226	LDA#\$75	*	höherwertig / adresse
71EF:85 07	227	STA \$07	*	
71F1:A2 20	228	LDX#\$20	*	256-byte Blockzähler

71F3:A0 00	229	LDY#\$00	*	Zähler für Blocklänge
71F5:A9 18	230	LDA#\$18	*	START READOUT
71F7:20 BC 71	231	JSR LOADEX	*	1. byte am Eingang
71FA:A9 FF	232	LDA#\$FF	*	0.3 sec Verzögerung
71FC:20 AB FC	233	JSR WAIT	*	
71FF:78	234	SEI	*	Interrupt-Maske setzen
7200:EA	235	NOP	*	
7201:4C 09 72	236	JMP LOS	*	
7204:A9 1A	237	NEXT LDA#\$1A	*	SEND NEXT BYTE
7206:20 BC 71	238	JSR LOADEX	*	
7209:AD A4 C0	239	LOS LDA SCAN1	*	byte übernehmen
720C:91 06	240	STA (\$06),Y	*	...und abspeichern
720E:C8	241	INY	*	Block abgearbeitet?
720F:D0 F3	242	BNE NEXT	*	nächstes byte holen
7211:E6 07	243	INC \$07	*	Blockzähler erhöhen
7213:CA	244	DEX	*	alle Blöcke fertig?
7214:D0 EE	245	BNE NEXT	*	nächsten Block beginnen
7216:20 E5 71	246	JSR DISPL4	*	Bildschirm-Printout
7219:A9 FF	247	LDA#\$FF	*	0.3 sec Verzögerung
721B:20 AB FC	248	JSR WAIT	*	
721E:A9 06	249	LDA#\$06	*	EOS-Interrupt Flag
7220:20 BC 71	250	JSR LOADEX	*	zurücksetzen
7223:58	251	CLI	*	
7224:60	252	RTS	*	
7225:A9 F8	253	GAINTEST LDA#\$F8	*	<u>94%-TEST</u> - - - - -
7227:85 06	254	STA \$06	*	
7229:A9 75	255	LDA#\$75	*	Startadresse (s.o.)
722B:85 07	256	STA \$07	*	
722D:A2 20	257	LDX#\$20	*	Zähler für Blöcke
722F:A9 06	258	BLOCK LDA#\$06	*	Anzahl :2-Teilungen
7231:85 08	259	STA \$08	*	(wegen $64=2^6$ Scans)
7233:A0 FF	260	TEILGN LDY#\$FF	*	Zähler für bytes/Block
7235:A9 04	261	QUART LDA#\$04	*	4 bytes/Datenwort
7237:85 09	262	STA \$09	*	
7239:18	263	CLC	*	
723A:B1 06	264	TEIL1 LDA (\$06),Y	*	Teilung durch 2
723C:6A	265	ROR A	*	
723D:91 06	266	STA (\$06),Y	*	
723F:88	267	DEY	*	Block abgearbeitet?
7240:F0 07	268	BEQ TIEFER	*	
7242:C6 09	269	DEC \$09	*	Wort abgearbeitet?
7244:F0 EF	270	BEQ QUART	*	
7246:4C 3A 72	271	JMP TEIL1	*	
7249:B1 06	272	TIEFER LDA (\$06),Y	*	
724B:6A	273	ROR A	*	
724C:91 06	274	STA (\$06),Y	*	
724E:C6 08	275	DEC \$08	*	
7250:D0 E1	276	BNE TEILGN	*	
7252:E6 07	277	INC \$07	*	Block-Zähler erhöhen
7254:CA	278	DEX	*	alle Blöcke fertig?
7255:D0 D8	279	BNE BLOCK	*	Teilungen beenden
7257:A9 75	280	LDA#\$75	*	Prüfung jedes einzel-
7259:85 07	281	STA \$07	*	nen Datenwortes, ob
725B:A2 20	282	LDX#\$20	*	Wert kleiner als 94%
725D:A0 00	283	LDY#\$00	*	des maximal möglichen
725F:98	284	NEXT2 TYA	*	ist
7260:29 01	285	AND#\$01	*	
7262:F0 1D	286	BEQ KURZ	*	

7264:98	287	TYA	*	
7265:29 02	288	AND#\$02	*	
7267:D0 18	289	BNE KURZ	*	
7269:B1 06	290	LDA (\$06),Y	*	
726B:29 80	291	AND#\$80	*	
726D:F0 0A	292	BEQ OK	*	
726F:B1 06	293	LDA (\$06),Y	*	
7271:49 FF	294	EOR#\$FF	*	
7273:18	295	CLC	*	
7274:69 01	296	ADC#\$01	*	
7276:4C 7B 72	297	JMP MINUS	*	
7279:B1 06	298 OK	LDA (\$06),Y	*	
727B:29 7C	299 MINUS	AND#\$7C	*	für negative
727D:49 7C	300	EOR#\$7C	*	Meßwerte
727F:F0 09	301	BEQ ADCOVFL	*	
7281:C8	302 KURZ	INY	*	Test positiv
7282:D0 DB	303	BNE NEXT2	*	Block abgearbeitet?
7284:E6 07	304	INC \$07	*	
7286:CA	305	DEX	*	alle Blöcke fertig?
7287:D0 D6	306	BNE NEXT2	*	
7289:60	307	RTS	*	zurück zu Hauptprogr.
728A:E6 1E	308 ADCOVFL	INC WE15	*	Test negativ
728C:20 E6 71	309	JSR DISPL5	*	Bildschirm-Printout
728F:20 C6 71	310	JSR LOBEE	*	Alarmsignal
7292:60	311	RTS	*	zurück zu Hauptprogr.
7293:EA	312	NOP	*****	
----- NEXT OBJECT FILE NAME IS DATENERFASSUNG.MASCH.DISS.OBJ3				
7583:	313 SUBTR	ORG \$7583	*	<u>Subtraktion zweier</u>
7583:D8	314	CLD	*	<u>Datenfelder</u>
7584:A9 F8	315	LDA#\$F8	*	Startadresse Feld A
7586:85 06	316	STA \$06	*	niederwertig
7588:A9 75	317	LDA#\$75	*	
758A:85 07	318	STA \$07	*	höherwertig
758C:A9 E8	319	LDA#\$E8	*	Startadresse Feld B
758E:85 04	320	STA \$04	*	niederwertig
7590:A9 4F	321	LDA#\$4F	*	
7592:85 05	322	STA \$05	*	höherwertig
7594:A2 20	323	LDX#\$20	*	Blockzähler
7596:A0 00	324 BLCK	LDY#\$00	*	bvte-Zähler
7598:A9 04	325 VIER	LDA#\$04	*	4 bytes/Datenwort
759A:85 03	326	STA \$03	*	
759C:38	327	SEC	*	Subtraktion vorher
759D:B1 06	328 ADD	LDA (\$06),Y	*	nächstes byte holen
759F:F1 04	329	SBC (\$04),Y	*	subtrahieren
75A1:91 06	330	STA (\$06),Y	*	Ergebnis abspeichern
75A3:C8	331	INY	*	Block abgearbeitet?
75A4:F0 07	332	BEQ NEXTBL	*	nächster Block
75A6:C6 03	333	DEC \$03	*	Datenwort abgearbeitet?
75A8:F0 EE	334	BEQ VIER	*	nächstes Datenwort
75AA:4C 9D 75	335	JMP ADD	*	
75AD:E6 07	336 NEXTBL	INC \$07	*	Blockzähler erhöhen
75AF:E6 05	337	INC \$05	*	
75B1:CA	338	DEX	*	alle Blöcke fertig?
75B2:D0 E2	339	BNE BLCK	*	nächster Block
75B4:60	340	RTS	*****	zurück zu Hauptprogr.

*** SUCCESSFUL ASSEMBLY: NO ERRORS

Anhang 7: Programm zur Durchführung der 'magnetothermischen Analyse'.

```
10 REM BERECHNUNG VON KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN
20 HINEM: 38400: HOME :D$ = CHR$ (4): PRINT D$;"MON C,I,O": PRINT D$;"P
R#0"
40 ONERR GOTO 100
60 GOTO 225
100 Y = PEEK (222): POKE 768,104: POKE 769,168: POKE 770,104: POKE 771,1
66: POKE 772,223: POKE 773,154: POKE 774,72: POKE 775,152: POKE 776,7
2: POKE 777,96: CALL 768
225 PRINT "T-FILE ERZEUGEN (1) ODER": PRINT : INPUT "KONZ-SPEKTRUM BERECHNEN (2)";TZ: PRINT
227 IF TZ = 2 GOTO 406
250 REM *****
280 REM FESTLEGUNG D. TEMPERATUR- U. KONZ.REIHE
290 INPUT "MAG.CANCEL KONZ: ";C0: INPUT "KONZ.-INTERVALLBREITE: ";DC:K =
C0 / DC: DIM C(K),TC(K),T(K)
300 FOR J = 1 TO K:C(J) = C0 - J * DC: NEXT
310 REM BESTIMMUNG D. C-ABHÄNGIGEN TC-WERTE
320 INPUT "TC BEI H-MIN KONZ: ";T1: PRINT : INPUT "TC BEI H-MAX KONZ: ";
T3: PRINT :T2 = (T1 - T3) / C0
330 FOR J = 1 TO K:TC(J) = T1 - T2 * C(J): NEXT
340 REM FESTLEGUNG D. T-SHIFT U. T-SAMPLES
350 DT = (TC(K) - TC(K - 1))
355 FOR J = 1 TO K:T(J) = TC(J) - DT: NEXT
370 REM BERECHNUNG DER T(J)/TC(I)-QUOTIENTEN
380 CV = (K + 1) * K / 2: DIM TK(CV):CV = 0
385 FOR J = 1 TO K: FOR I = J TO K:CV = CV + 1:TK(CV) = T(J) / TC(I): NEXT
: NEXT
390 REM FILES ABSPEICHERN
394 PRINT : INPUT "TC,C-FILE TO DISK: ";Z$: PRINT
396 GOSUB 1640: PRINT K: FOR J = 1 TO K: PRINT TC(J): PRINT C(J): NEXT :
PRINT D$;"CLOSE";Z$
397 PRINT : INPUT "T-FILE TO DISK: ";Z$: PRINT
398 GOSUB 1640: PRINT K: FOR J = 1 TO K: PRINT T(J): NEXT
400 INPUT "T/TC-FILE TO DISK: ";Z$: PRINT
401 GOSUB 1640: PRINT CV: FOR J = 1 TO CV: PRINT TK(J): NEXT : PRINT D$;
"CLOSE";Z$
402 END
403 REM *****
404 REM
405 REM GLÄTTUNG UND INTERPOLATION VON MESSKURVE UND NORMKURVE GEMÄSS
T- BZW. T/TC-WERTEN (BESTIMMUNG DER MATRIXELEMENTE F(T/TC)) IN EXTRA
PROGRAMM
406 REM
407 REM *****
408 REM NORM-KURVE EINLESEN
409 HOME : GOSUB 1660
410 INPUT "TC,C FILE FROM DISK: ";Z$: PRINT : PRINT D$;"OPEN";Z$: PRINT
D$;"READ";Z$: INPUT K: DIM T(K),MO(K),MS(K),TC(K),C(K),V(K)
412 FOR J = 1 TO K: INPUT TC(J): INPUT C(J): NEXT : PRINT D$;"CLOSE";Z$
420 INPUT "MS(T)-INTERPOL-FILE FROM DISK: ";Z$
430 CALL 1002: PRINT D$;"": PRINT D$;"OPEN";Z$: PRINT D$;"READ";Z$
440 INPUT K: FOR J = 1 TO K: INPUT T(J): INPUT MS(J): NEXT
445 PRINT D$;"CLOSE";Z$: PRINT D$;"PR#0"
```

```
470 REM BEST. D. MO-WERTE
478 PRINT : INPUT "MAG CANC KONZ ";C0: PRINT
480 PRINT : INPUT "MAG BEI H-MAX KONZ ";M3: PRINT : INPUT "MAG BEI H-MIN
    KONZ ";M1:M2 = (M1 - M3) / C0
490 FOR J = 1 TO K:M0(J) = (M1 - M2 * C(J)): NEXT
500 REM *****
500 REM AUFSTELLUNG DES GLEICHUNGSSYSTEMS
602 FOR J = K TO 1 STEP - 1:ZS = 0: FOR I = J + 1 TO K
603 IF TC(I) = 0 THEN FF = 0: GOTO 613
604 F = T(J) / TC(I):C3 = 0: IF J = 1 GOTO 608
606 FOR V = 1 TO J - 1:C3 = C3 + Z2 - V + 1: NEXT
608 C3 = C3 + (I - J) + 1:FF = NM(C3)
610 PRINT "VERGLEICHE ";F;: HTAB 23: PRINT TK(C3)
613 ZS = ZS + M0(I) * FF * V(I): NEXT
615 G = T(J) / TC(J): IF J = 1 THEN C3 = 1: GOTO 617
616 C3 = 0: FOR V = 1 TO J - 1:C3 = C3 + Z2 - V + 1: NEXT :C3 = C3 + 1
617 GG = NM(C3)
618 PRINT "VERGLEICHE ";G;: HTAB 23: PRINT TK(C3)
620 V(J) = (MS(J) - ZS) / (M0(J) * GG): PRINT "V ";V(J): NEXT
630 PRINT : INVERSE : PRINT "STORE KONZ.SPEKTRUM": NORMAL : PRINT : INPUT
    "FILE NAME TO DISK: ";Z$: PRINT : GOSUB 1640
640 FOR J = 1 TO K: PRINT C(J): PRINT V(J): NEXT : PRINT D$;"CLOSE";Z$: PRINT
    D$;"PR#0"
645 REM *****
650 REM BER. D. MAG. WIRKSAMEN VOLUMENS
660 VM = 0: FOR J = 1 TO K:VM = VM + V(J): PRINT "VM ";J,VM: NEXT : PRINT

670 REM BEST. D. H-ATOMZAHLEN
680 NM = 0: FOR J = 1 TO K:NM = NM + V(J) * C(J): PRINT "NH ";J,NM: NEXT
    : PRINT
690 PRINT "MITTLERE H-KONZ (AT-%) ";NM / VM: PRINT
720 END
750 REM *****
1640 CALL 1002: PRINT D$;" "
1641 PRINT D$;"OPEN";Z$: PRINT D$;"DELETE";Z$: PRINT D$;"OPEN";Z$: PRINT
    D$;"WRITE";Z$: RETURN
1660 INPUT "NORM-KURVE (1) ODER MESSKURVE (2) ";TG: PRINT
1720 PRINT : PRINT : INPUT "FILE-NAME FROM DISK: ";M$: PRINT
1740 N = 1: ONERR GOTO 1800
1760 PRINT D$;"MONC,I,0": PRINT D$;"OPEN";M$: PRINT D$;"READ";M$
1765 IF TG = 1 GOTO 1775
1770 INPUT T(N): INPUT MS(N):N = N + 1: GOTO 1770
1775 INPUT CV: DIM TK(CV),NM(CV)
1780 INPUT TK(N): INPUT NM(N):N = N + 1: GOTO 1780
1800 Y = PEEK (222): POKE 768,104: POKE 769,168: POKE 770,104: POKE 771,
    166: POKE 772,223: POKE 773,154: POKE 774,72: POKE 775,152: POKE 776,
    72: POKE 777,96: CALL 768: POKE 216,0
1820 PRINT D$;"CLOSE";M$: IF Y < > 5 GOTO 1880
1840 N = N - 1: FLASH : PRINT "# GELESENE DATA SETS: ";N: NORMAL
1880 HOME : RETURN
```

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Dipl.-Ing. (FH) J. Wieser, Elektronik-Labor der Sektion Physik,
für die enge Kooperation bei der Entwicklung der MeBelektronik,

Herrn Dr. S. M. Filipek und Frl. D. Gaz aus der Abteilung von Herrn
Prof. Dr. B. Baranowski, Institut für Physikalische Chemie der polni-
schen Akademie der Wissenschaften in Warschau, für die Durchführung
der Wasserstoffbeladung der Proben im Wasserstoffgas-Hochdruck sowie
für die massenspektroskopische Analyse des Wasserstoffgehalts der Pro-
ben,

Herrn Dr. H. J. Maier, Kristall-Labor der Sektion Physik in Garching,
für die Herstellung von Probenmaterial,

Herrn Dr. Ch. Raub, Institut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwä-
bisch Gmünd, für die Analyse der Zusammensetzung der verwendeten Le-
gierungen,

der Werkstatt der Sektion Physik für die sorgfältige und schnelle
Ausführung der Aufträge

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unter-
stützung der Arbeit.

Lebenslauf

1. 3. 1954	geboren in Kirchheim u. Teck
1961 - 1965	Besuch der Grundschule in Kirchheim u. Teck
1965 - 1973	Besuch des Gymnasiums in Kirchheim u. Teck
1973	Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
1973 - 1975	Ableistung des Wehrdienstes; Entlassung als Leutnant d. R.
1975 - 1980	Studium der Physik an der Universität München
1977	Vordiplom in Physik
1980	Hauptdiplom in Physik
seit 1981	Doktorand und wissenschaftlicher Angestellter an der Universität München
1985	Eheschließung

Willi E. Martin

4.12.1985

